

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-518404

(P2002-518404A)

(43) 公表日 平成14年6月25日 (2002. 6. 25)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 7 F 17/00		C 0 7 F 17/00	4 H 0 4 9
	7/10		C 4 H 0 5 0
C 0 8 F 4/62		C 0 8 F 4/62	4 J 0 2 8
	10/00		4 J 1 0 0
	110/00		4 J 1 2 8

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 66 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-554748 (P2000-554748)
(86) (22) 出願日 平成11年6月12日 (1999. 6. 12)
(85) 翻訳文提出日 平成12年12月13日 (2000. 12. 13)
(86) 国際出願番号 P C T / E P 9 9 / 0 4 0 5 6
(87) 国際公開番号 W O 9 9 / 6 5 9 2 3
(87) 国際公開日 平成11年12月23日 (1999. 12. 23)
(31) 優先権主張番号 1 9 8 2 6 4 0 3 . 8
(32) 優先日 平成10年6月15日 (1998. 6. 15)
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
(81) 指定国 E P (A T , B E , C H , C Y , D E , D K , E S , F I , F R , G B , G R , I E , I T , L U , M C , N L , P T , S E) , J P , U S

(71) 出願人 ビーエーエスエフ アクテングゼルシャフト
ドイツ連邦共和国, ルートヴィヒスハーフェン カールーボッシュェストラッセ 38
(72) 発明者 クリステン, マルク, オリーファール
ドイツ, D-67117, リムブルガーホーフ, レーマーヴェーク, 15
(72) 発明者 ラングハウザー, フランツ
ドイツ, D-67152, ルベルツベルク, ハークヴェーク, 18
(74) 代理人 弁理士 江藤 聡明

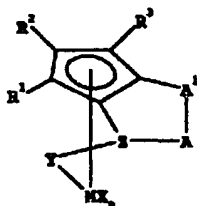
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 遷移金属錯体

(57) 【要約】

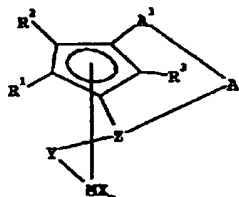
式 (I a) または式 (I b)

【化1】



(Ia)

【化2】



(Ib)

【ただし、置換基と指標は以下の意味を表す。Mが、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、もしくはタンタル、または周期表ⅢⅠ副族もしくはランタノイドの元素を表し、Xがフッ素、塩素、臭

素、ヨウ素、水素、C₁~C₁₀アルキル、C₆~C₁₈アリール、アルキル基に1から10個の炭素原子を有し、且つアリール基に6から20個の炭素原子を有するアルキルアリール、-OR⁵または-NR⁵R⁶を表し、nが1、2または3を表し、但しnがMの原子価から2差し引いた値を表し、Yが

【化3】

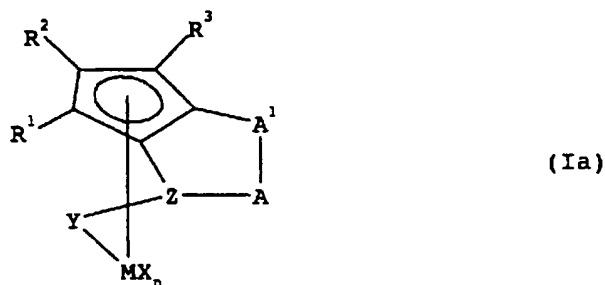


を表し、Zが3個の価標を表し、AおよびA¹が2個の価標を表す。】で表される遷移金属錯体。遷移金属錯体の製造方法、これらの製造のための中間体として使用される化合物、オレフィンの重合のための遷移金属錯体の使用、オレフィン、単独重合体またはエチレンまたはプロピレンと他のC₂-C₁₈アルカ-1-エンとの共重合体の重合方法、これらのフィルム、繊維または成形品の製造のための使用、これらの重合体から製造されたフィルム、繊維または成形品。

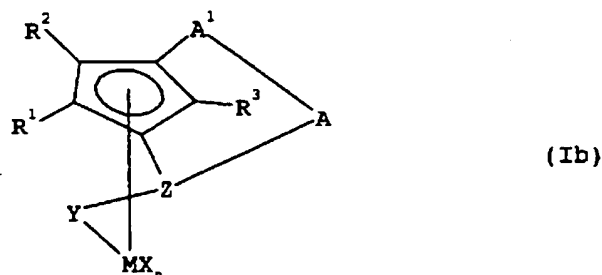
【特許請求の範囲】

【請求項1】式I aまたはI b

【化1】



【化2】



〔但し、

R^1 から R^3 が、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルに置換されていてもよい5～7員のシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリールまたはアリールアルキル（但しこれらの基は、隣接基およびそれが結合する原子と合体して飽和または不飽和の、5から15個の炭素原子を有する環を形成してもよい。）を、または $Si(R^4)_3$ （但し R^4 が、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル、または $C_6 \sim C_{15}$ アリールを表す。）を表し、

Mが、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、もしくはタングステン、または周期表第Ⅲ副族もしくはランタノイドの元素を表し、

Xがフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール、アルキル基に1から10個の炭素原子を有し、且つアリール基に6から2

0個の炭素原子を有するアルキルアリール、 $-OR^5$ または $-NR^5R^6$ を表し、

n が1、2または3を表し、但し n がMの原子価から2差し引いた値を表し、

R^5 および R^6 が、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、フルオロアルキルまたはフルオロアリール（但し、アルキル基に1から10個の炭素原子を有し、アリール基に6から20個の炭素原子を有する。）を表し、

前記基Xが同一または異なってもよく、

Yが、

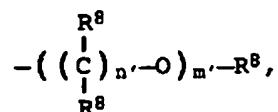
【化3】



{但し、

R^7 が $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール、 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル、または $C_7 \sim C_{18}$ アルキルアリールを、あるいは各々が $Si(R^8)_3$ 、 SR^8 、 OR^8 、

【化4】



$OSi(R^8)_3$ 、 $N(R^8)_2$ 、 $P(R^8)_2$ またはこれらの組み合わせによって1置換または多置換された $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール、 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル、または $C_7 \sim C_{18}$ アルキルアリールを、あるいは $Si(R^8)_3$ を表し、

n' および m' が、それぞれ1、2、3、または4を表し

R^8 が、同一または異なってもよく、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルで置換されていてもよい $C_6 \sim C_{15}$ アリールを、または $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキルを表す。}を表し、

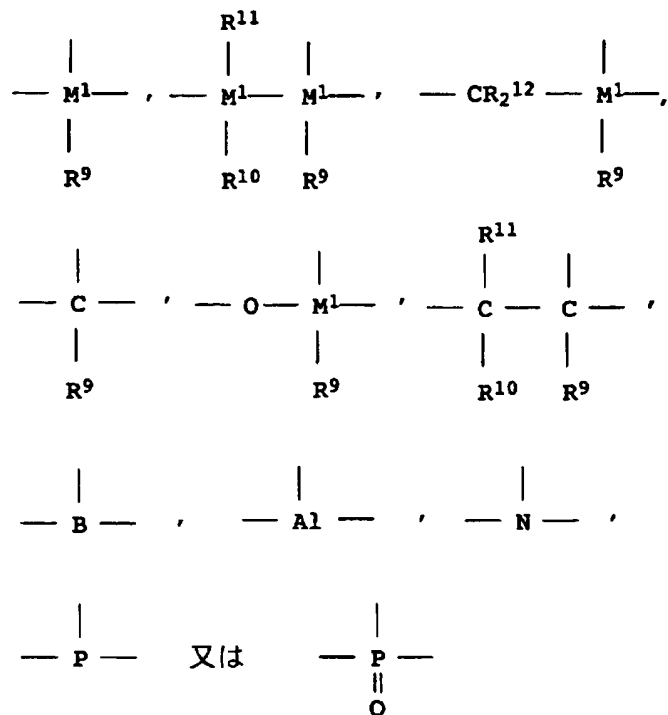
Zが、3個の価標を有する架橋基を表し、

AおよびA¹が、2個の価標を有する架橋基を表す。]で表される遷移金属錯体。

【請求項2】

Zが、

【化5】



〔但し、

R⁹からR¹²が、各々水素原子、ハロゲン原子、C₁～C₁₀アルキル、C₁～C₁₀フルオロアルキル基、C₆～C₁₀フルオロアリール基、C₆～C₁₀アリール基、C₁～C₁₀アルコキシ基、C₂～C₁₀アルケニル基、C₇～C₄₀アリールアルキル基、C₈～C₄₀アリールアルケニル基またはC₇～C₄₀アルキルアリール基を、あるいはR⁹からR¹²のうち2個の基が結合する原子と合体して4から15個の炭素原子を有する飽和のまたは不飽和の環を形成してよく、

M¹がケイ素、ゲルマニウム、スズを表す。]を表し、

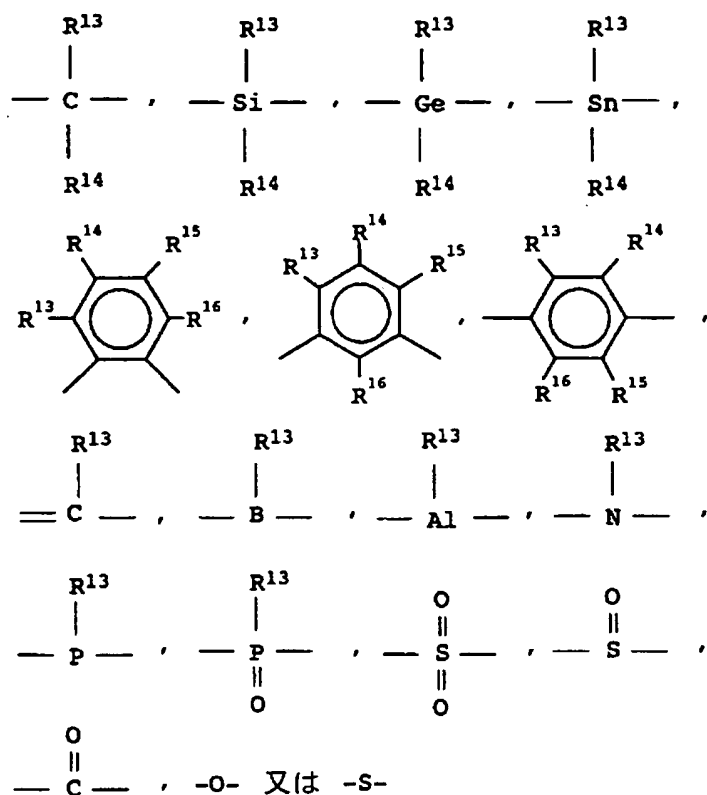
Aが架橋基—(A²)—

〔但し、

mが1から6を表し、

A¹およびA²が

【化6】

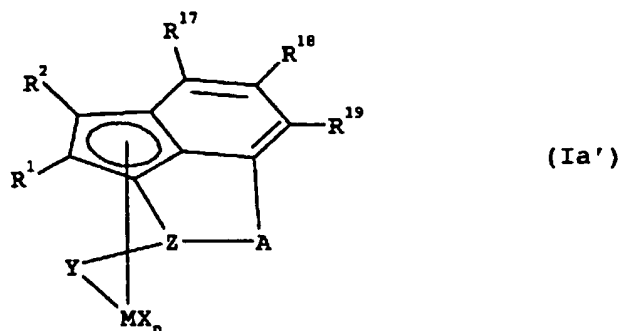


{但しA¹およびAの個々の一員であるA²が同一または異なってもよく、

R¹³からR¹⁶が、同一でも異なってもよく、各々水素原子、ハロゲン原子、C₁～C₁₀アルキル基、C₁～C₁₀フルオロアルキル基、C₆～C₁₀フルオロアリール基、C₆～C₁₀アリール基、C₁～C₁₀アルコキシ基、C₂～C₁₀アルケニル基、C₇～C₄₀アリールアルキル基、C₈～C₄₀アリールアルケニル基またはC₇～C₄₀アルキルアリール基を表し、あるいは2個の隣接基と合体して結合する原子を含む飽和または不飽和の、5から15個の炭素原子を有する環を形成してもよく、あるいはA¹のR¹³からR¹⁶が隣接基R²またはR³と合体して結合する原子を含む飽和または不飽和の、5から15個の炭素原子を有する環を形成してもよい。}を表す。]を表す請求項1に記載の遷移金属錯体。

【請求項3】遷移金属錯体 (I a) が式 (I a')

【化7】



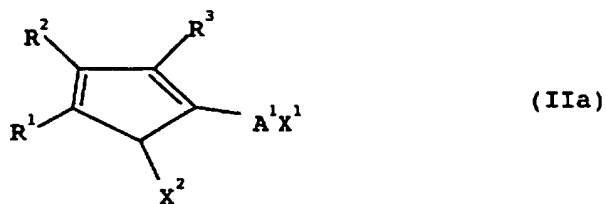
【但し、

R^{17} から R^{19} が、各々水素原子、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルにより置換されていてもよい5から7員のシクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール基またはアリールアルキル基を表し、あるいは2個の隣接基が結合する原子と合体して飽和もしくは不飽和の、5から15個の炭素原子を有する環を形成するか、 $Si(R^4)_3$ を表す。】

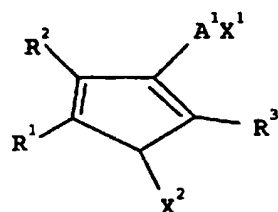
に対応する、請求項1または2に記載の遷移金属錯体。

【請求項4】式 (II a) または (II b)

【化8】



【化9】



(IIb)

[但し、

X¹が、水素またはハロゲンを表し、

X²が、水素または式M²R²⁰₍₀₋₁₎

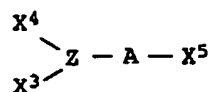
{但し、

M²が周期表第1～第4主族の元素を表し、

R²⁰が同一または異なってもよく、ハロゲン、C₁～C₁₀アルキル基、C₁～C₁₀アルキルにより置換されていてもよい5から7員のシクロアルキル基、C₆～C₁₅アリール基またはアリールアルキル基を表し、

oがM²の原子価を表す。}を表す。]で表されるシクロペンタジエン化合物を、式(III)

【化10】



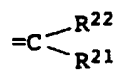
(III)

[但し、

X³およびX⁴が各々ハロゲンを表し、

X⁵が水素、ハロゲン、または

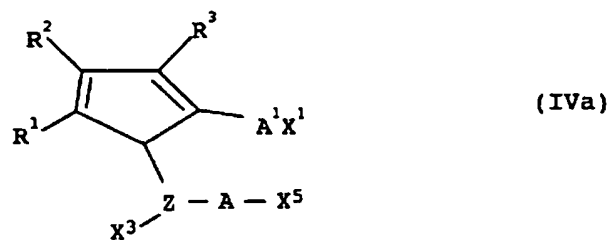
【化11】



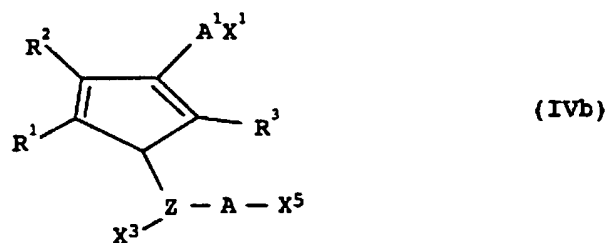
(但し、

R^{21} および R^{22} が各々水素、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキルまたは $C_6 \sim C_{10}$ アリールを表す。) を表す。] で表される化合物と反応させ、式 (IVa) または (IVb)

【化12】

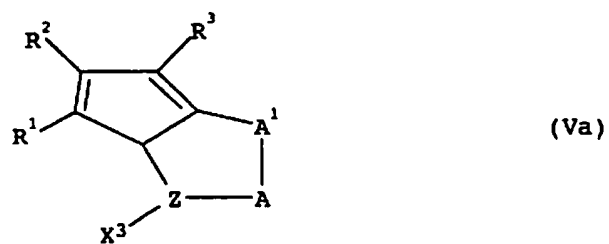


【化13】

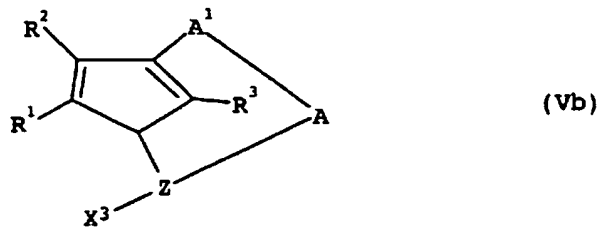


で表される化合物を得、これらから分子内閉環により式 (Va) または (Vb)

【化14】

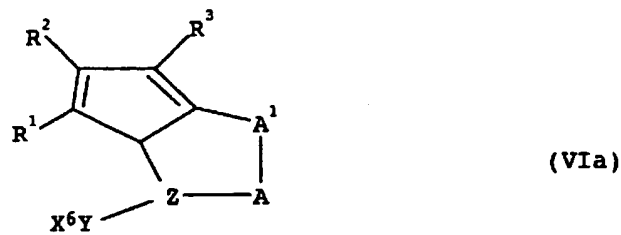


【化15】

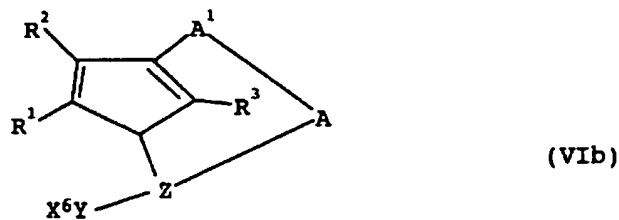


で表される化合物を製造し、式 (VI a) または (VI b)

【化 1 6】



【化 1 7】



[但し、

X^6 が水素または式 $M^3 R^{23}_{(p-1)}$

{但し

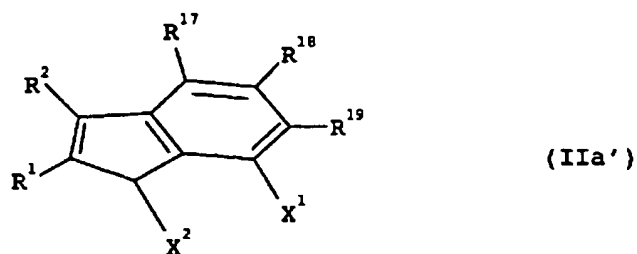
M^3 が周期表第 1 ～ 第 4 主族の元素を表し、 R^{23} が同一または異なっているいてもよく、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基により置換されているいてもよい 5 から 7 員のシクロアルキル基を表し、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール基またはアリールアルキル基を表し、

p が、 M^3 の原子価を表す。}を表す。]で表される化合物へ転化し、

次いで請求項1から3のいずれかに記載の遷移金属錯体へ転化することを特徴とする、請求項1から3のいずれかに記載の遷移金属錯体の製造方法。

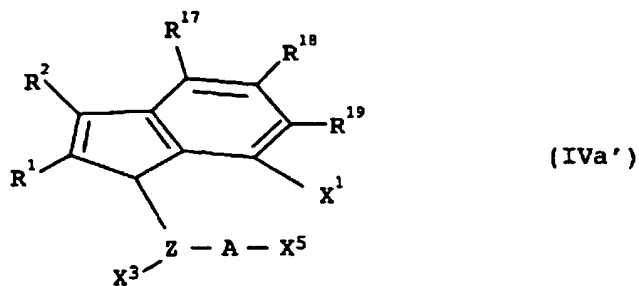
【請求項5】式(IIa)のシクロペンタジエン化合物として、式(IIa')

【化18】



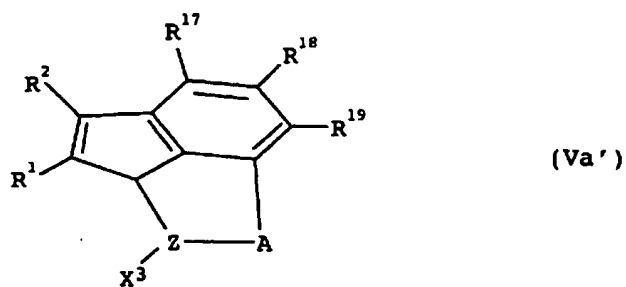
で表されるインデン化合物を、式(III)の化合物と反応させ、式(IVa')

【化19】



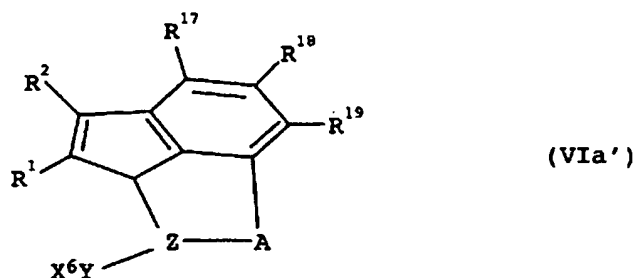
で表される化合物を得、これから分子内閉環により式(Va')

【化20】



で表される化合物を製造し、
これを反応させて式 (VIa')

【化21】

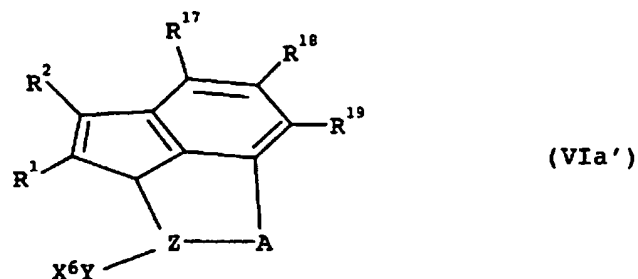


(VIa')

で表される化合物を得、次いでこれを請求項3に記載の遷移金属錯体へ転化することを特徴とする、請求項4に記載の方法。

【請求項6】式 (VIa')

【化22】



(VIa')

〔但し、置換基と指標が以下の意味を有する：

R¹、R²、およびR¹⁷からR¹⁹が、水素、C₁～C₁₀アルキル、C₁～C₁₀アルキルに置換されていてもよい5～7員のシクロアルキル、C₆～C₁₅アリールまたはアリールアルキルを表し、但し2個の隣接基が結合する原子と合体して飽和または不飽和の、5から15個の炭素原子を有する環を形成してもよく、またはSi(R⁴)₃（但しR⁴が、C₁～C₁₀アルキル、C₃～C₁₀シクロアルキルまたはC₆～C₁₅アリールを表す。）を表し、

X⁶が、水素または式M³R²³_(p-1)

{但し、

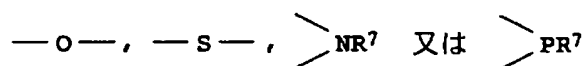
M^3 が周期表第1～第4主族の元素を表し、

$R^{2,3}$ が同一または異なってもよく、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基により置換されていてもよい5から7員のシクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール基またはアリールアルキル基を表し、

p が、 M^3 の原子価を表す。}を表し、

Y が、

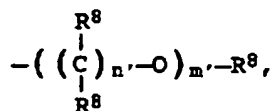
【化23】



{但し、

R^7 が $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール、 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル、または $C_7 \sim C_{18}$ アルキルアリールを、あるいは各々が $Si(R^8)_3$ 、 SR^8 、 OR^8 、

【化24】



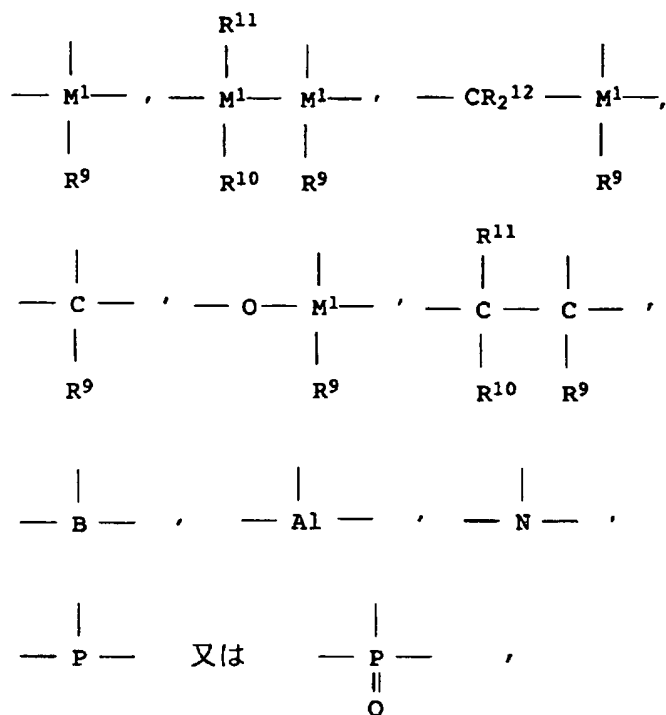
$OSi(R^8)_3$ 、 $N(R^8)_2$ 、 $P(R^8)_2$ またはこれらの組み合わせによって1置換または多置換された $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール、 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル、または $C_7 \sim C_{18}$ アルキルアリールを表すか、あるいは $Si(R^8)_3$ を表し、

n' および m' が、それぞれ1、2、3または4を表し

R^8 が、同一または異なってもよく、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール($C_1 \sim C_4$ アルキルに置換されていてもよい。)、または $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキルを表す。}を表し、

Z が、

【化25】



{但し、

R^9 から R^{12} が、各々水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ フルオロアルキル基、 $C_6 \sim C_{10}$ フルオロアリール基、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル基、 $C_7 \sim C_{40}$ アリールアルキル基、 $C_8 \sim C_{40}$ アリールアルケニル基または $C_7 \sim C_{40}$ アルキルアリール基を表し、あるいは2個の隣接基が結合する原子と合体して4から15個の炭素原子を有する飽和のまたは不飽和の環を形成してよく、

M^1 がケイ素、ゲルマニウムまたはスズを表す。}を表し、

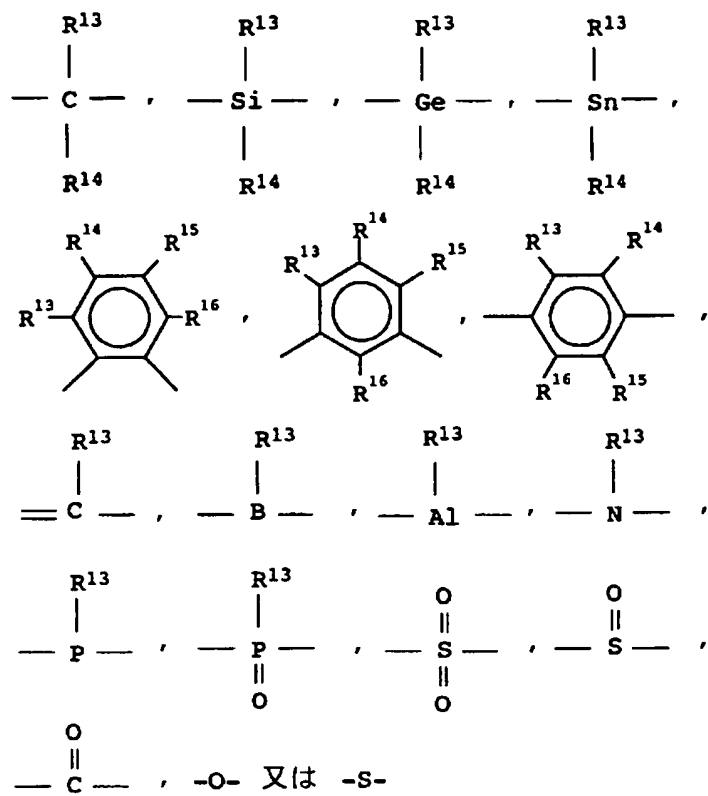
Aが架橋基 - $(A^2)_m$ -

(但し、

mが1から6を表し、

A^1 および A^2 が

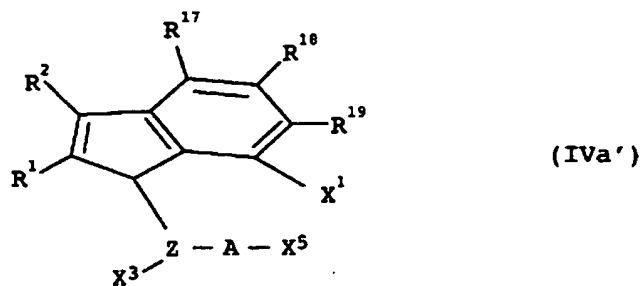
【化26】



を表し、但しAの個々の一員であるA²が同一または異なってもよい。)を表す。]で表される化合物。

【請求項7】式(IVa')

〔化27〕



[但し、置換基と指標が以下の意味を有する：

R¹、R²、およびR¹⁷からR¹⁹が、水素、C₁～C₁₀アルキル、C₁～C₁₀アル

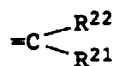
キルで置換されていてもよい5～7員のシクロアルキルを表し、 $C_6 \sim C_{15}$ アリアルまたはアリアルアルキルを表し、但し2個の隣接基が結合する原子と合体して飽和または不飽和の、5から15個の炭素原子を有する環を形成してもよく、または $Si(R^4)_3$ （但し R^4 が、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキルまたは $C_6 \sim C_{15}$ アリアルを表す。）を表し、

X^1 が水素またはハロゲンを表し、

X^3 がハロゲンを表し、

X^5 が水素、ハロゲンまたは基

【化28】

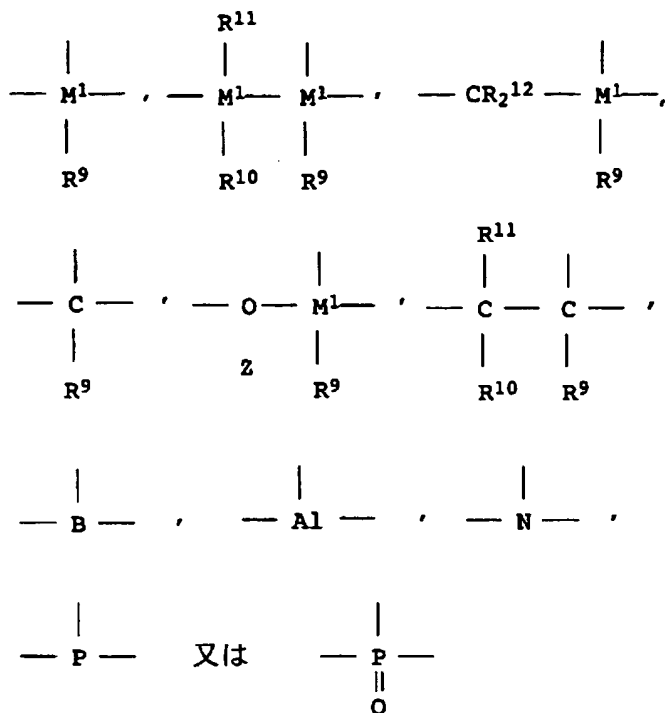


を表し、但し、

R^{21} および R^{22} が各々水素、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル基または $C_6 \sim C_{15}$ アリアル基を表し、

Zが

【化29】



{但し、

R^9 から R^{12} が、各々水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ フルオロアルキル基、 $C_6 \sim C_{10}$ フルオロアリール基、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル基、 $C_7 \sim C_{40}$ アリールアルキル基、 $C_8 \sim C_{40}$ アリールアルケニル基、または $C_7 \sim C_{40}$ アルキルアリール基を表し、あるいは2個の隣接基が結合する原子と合体して4から15個の炭素原子を有する飽和または不飽和の環を形成してもよく、

M^1 がケイ素、ゲルマニウムまたはスズを表す。}を表し、

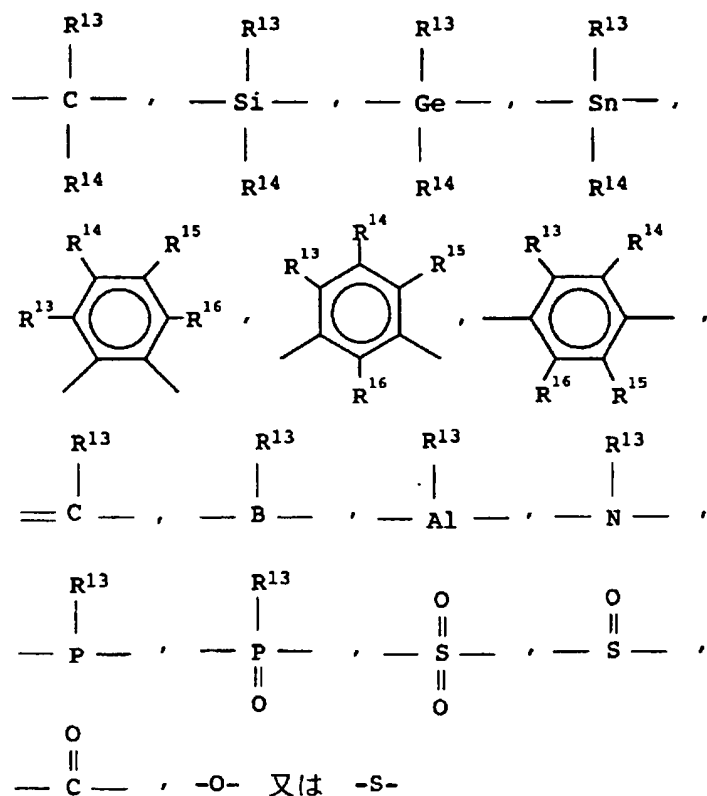
A が架橋基 $-(A^2)_m-$

(但し、

m が1から6を表し、

A^2 が

【化30】



を表し、但しAの個々の一員であるA²が同一または異なってもよい。)を表す。]で表される化合物。

【請求項8】請求項1から3のいずれか1項に記載の遷移金属錯体の、オレフィンの重合のための使用。

【請求項9】請求項1から3のいずれか1項に記載の遷移金属錯体、およびメタロセニウムイオン形成化合物の存在下で、重合を行なうことを特徴とする、オレフィンの重合方法。

【請求項10】請求項9に記載の方法により得られる、エチレンまたはプロピレンの単独重合体、またはエチレンもしくはプロピレンと他のC₂~C₁₂アルカー1-エンとの共重合体。

【請求項11】請求項10に記載された、エチレンまたはプロピレンの単独重合体、またはエチレンもしくはプロピレンと他のC₂~C₁₂アルカー1-エンとの共重合体の、フィルム、繊維または成形品の製造のための使用。

【請求項12】請求項10に記載された、エチレンまたはプロピレンの単重合体、またはエチレンもしくはプロピレンと他の $C_2 \sim C_{12}$ アルカー1-エンとの共重合体を含む、フィルム、繊維または成形品。

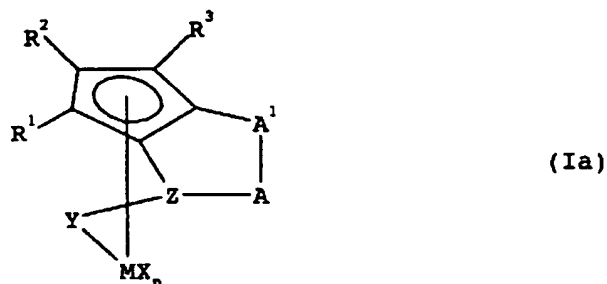
【発明の詳細な説明】

【0001】

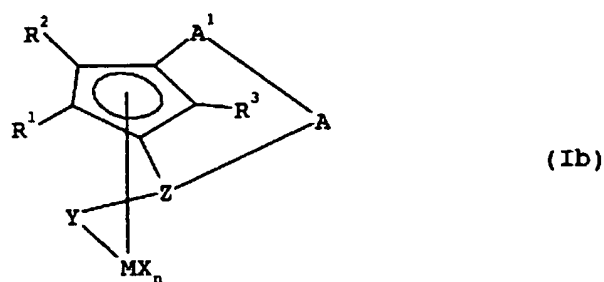
本発明は、式 (I a) または (I b)

【0002】

【化31】



【化32】



【0003】

〔但し、置換基と指標は以下の意味を有する：

R^1 から R^3 が、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルに置換されていてもよい5～7員のシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリールまたはアリールアルキル（但しこれらの基は、隣接基が結合する原子と合体して飽和または不飽和の、5から15個の炭素原子を有する環を形成してもよい。）を、またはSi (R^4)、（但し R^4 が、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル、または $C_6 \sim C_{15}$ アリールを表す。）を表し、

Mが、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、もしくはタ

ンタル、または周期表第ⅠⅠⅠ副族もしくはランタノイドの元素を表し、

Xがフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール、アルキル基に1から10個の炭素原子を有し、且つアリール基に6から20個の炭素原子を有するアルキルアリール、 $-OR^5$ または $-NR^5R^6$ を表し、

nが1、2または3を表し、但しnがMの原子価から2を差し引いた値を表し、

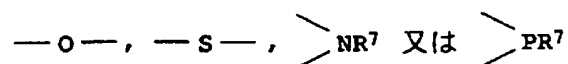
R^5 および R^6 が、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、フルオロアルキルまたはフルオロアリール（但し、アルキル基に1から10個の炭素原子を有し、アリール基に6から20個の炭素原子を有する。）を表し、

前記基Xが同一または異なってもよく、

Yが、

【0004】

【化33】

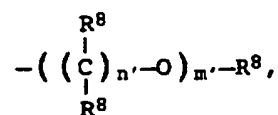


但し、

R^7 が $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール、 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル、または $C_7 \sim C_{18}$ アルキルアリールを表し、あるいは各々が $Si(R^8)_3$ 、 SR^8 、 OR^8 、

【0005】

【化34】



$OSi(R^8)_3$ 、 $N(R^8)_2$ 、 $P(R^8)_2$ またはこれらの組み合わせによって1

置換または多置換された $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール、 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル、または $C_7 \sim C_{18}$ アルキルアリールを、あるいは $Si(R^8)_3$ を表し、

n' および m' が、それぞれ1、2、3、または4を表し

R^8 が、同一または異なっているもよく、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルで置換されていてもよい $C_6 \sim C_{15}$ アリールを、または $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキルを表す。 $\}$ を表し、

Zが、3個の価標（3価）を有する架橋基を表し、

Aおよび A^1 が、2個の価標（2価）を有する架橋基を表す。 $\}$ で表される遷移金属錯体に関する。

【0006】

さらに、遷移金属錯体の製造方法、この製造に使用される中間体の化合物、オレフィンの重合のための遷移金属錯体の使用、オレフィンの重合の方法、エチレンまたはプロピレンの単独重合体、またはエチレンもしくはプロピレンと他の $C_2 \sim C_{12}$ アルカー１－エンとの共重合体、これらのフィルム、繊維、または成形品の製造のための使用、これらの重合体から製造されるフィルム、繊維、または成形品に関する。

【0007】

近年、メタロセン触媒は、ますますエチレンまたはプロピレンの単独重合または共重合に使用されてきている。エチレン重合の場合、エチレン共重合体のなかに高い含量で、ブター１－エン、ヘキサ－１－エンまたはオクター１－エンなどのモノマーが含まれていることがしばしば望まれている。プロピレンの重合の場合、重合鎖のアイソタクチック構造を達成するための試みが通常なされている。メタロセン触媒を使用すると、これらの特性を配位子の構造によって制御することができる。

【0008】

メタロセンのシクロペンタジエニル環の角度の開きは、結合の性質に非常に大きな影響を与えていると一般的にみなされている。例えば、 $SiMe_2$ または C_2H_4 で環を架橋することにより大きな角度の開きが達成される。このようなメタ

ロセン触媒は、例えば、EP-A 336128に記載されている。この架橋が原因で、これらの錯体はラセミ体およびメソ体の両方が存在することができる。立体選択性触媒がここでは求められているために、ラセミのメタロセンは、プロピレンの重合の使用に特に適している。しかし、これらのメタロセンは、通常ラセミ体とメソ体の混合物がその合成で得られ、メソ体は高い費用をかけて取り除かなければならない。

【0009】

他のメタロセン触媒では、シクロペンタジエニル環がヘテロ配位子、例えばアミド基に入れ替わっている。これらのメタロセンのなかで、アミド基は架橋(例えば SiMe_2) を介して環系と共有結合している。この種の化合物は例えば EP-A 416815 および EP-A 420436 に記載されている。この種のメタロセンは、モノマーをエチレン/ α -オレフィン共重合のなかに組み込むために特に適しており、高いモル質量を与える。しかし、金属中心に C_2 対称を有していないために、これまで、この種の錯体を用いてアイソタクチックポリプロピレンは得られていない。得られたポリプロピレンは、部分的にシンジオタクチックをもつアタクチックであった(WO 94/00500、US-A 5096867、EP-A 520732、US-A 5504169)。

【0010】

シクロペンタジエニル環とヘテロ原子を配位子として持つメタロセン以外に、例えばフルオレニル系およびヘテロ原子を持つ (Okudaら, *Organometallics*, 1995, 14, 789-795) さらに複雑な系が知られている。しかし、キラルな金属原子は同様に得られていない。一方 US-A 5026798 は、この種の触媒を用いた部分的にアイソタクチックであるポリプロピレンの合成について記載している。さらに最近の研究では (A.L. McKnightら, *Organometallics* 1997, 16, 2879-2885)、同一の系は、統計的に予想された範囲でアイソタクチックが達成されているにすぎないことが示されている。このように、使用された配位子の骨格はアイソタクチック性に影響を及ぼさない。

【0011】

本発明の目的は、上述の欠点を改善し、そしてエチレンの重合における技術的

な優位性をもたらし、特に、コモノマーの高い取り込みを示し、高いモル質量を与えるメタロセン錯体を開発することにある。さらに、メタロセンは、高いモル質量を同様に達成しつつ、アイソタクチックポリプロピレンの製造を触媒する能力をもつべきである。最後に、メタロセンの構造は、技術的に簡易な方法で製造することができ、特に、多くの用途では高い費用をかけて取り除かなければならないメソ体を、製造の際に生ずることのないものにすべきである。

【0012】

本発明者らは、この目的が、初めに定義した遷移金属錯体により達成されることを見出した。さらに、本発明者らは、それらの製造方法、それらの製造のための中間体として使用される化合物、遷移金属錯体のオレフィンの重合のための使用、オレフィンの重合の方法、エチレンまたはプロピレンの単独重合体、エチレンまたはプロピレンと、他の $C_2 \sim C_{12}$ アルカー1-エンとの共重合体、これらのフィルム、繊維または成形品の製造のための使用、およびこれらの重合体から製造されたフィルム、繊維または成形品を見出した。

【0013】

置換基 R^1 から R^3 は、好ましくは水素原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基（例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチルまたは*tert*-ブチル、およびペンチルまたはヘキシルの様々な異性体）、またはアリール基（例えば、フェニルまたはナフチル、但しすぐ前に述べたアルキル基により置換されていていなくてもよい。）を表す。同様に置換基 R^1 から R^3 として同様に好ましいのは、 R^1 から R^3 が、 R^1 から R^3 の隣接した置換基と共にまたは架橋基 A^1 と共に、それらが結合する原子と合体して、5から10個の炭素原子を有する飽和のまたは不飽和の環を形成している場合である。

【0014】

式(I a)および(I b)の遷移金属Mのなかで好ましいものは、周期表の第4副族の元素であり、即ちチタン、ジルコニウムおよびハフニウムである。特に好ましいものはチタンおよびジルコニウムである。

【0015】

適当な配位子Xは、特にハロゲン、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素であり、

特に好ましいものは、塩素である。C₁～C₁₀アルキル基のなかでは、メチル、エチル、プロピルおよびブチルが特に好ましい。好ましいC₆～C₁₅アリール基はフェニル基である。

【0016】

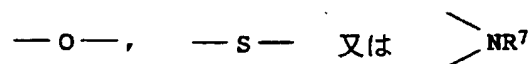
nはMの原子価-2に対応し、即ちチタン、ジルコニウムまたはハフニウムの錯体ではn=2、バナジウム、ニオブまたはタンタルの錯体ではn=3、周期表の第3副族の元素、即ちスカンジウム、イットリウム、およびランタン、およびランタノイドの元素では、n=1である。

【0017】

ヘテロ原子の配位子Yのなかで、好ましいものは、

【0018】

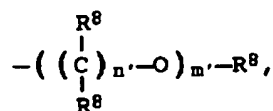
【化35】



であり、および、窒素上の置換基が、特にメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、tert-ブチル、シクロヘキシル、フェニル、ベンジル、およびSi(R⁸)₃であるものである。好ましい窒素上の置換基は、ルイス塩基として働く基、例えばSi(R⁸)₃、SR⁸、OR⁸、

【0019】

【化36】



OSi(R⁸)₃、N(R⁸)₂、P(R⁸)₂またはこれらの組み合わせによって1置換または多置換されている基R⁷を含むものである。但しn'およびm'は数1、2、3、または4を表す。好ましくはOR⁸およびN(R⁸)₂である。特に好ま

しい置換された基 R^7 は、置換された $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、特に置換されたメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 $tert$ -ブチル基およびシクロヘキシル基である。

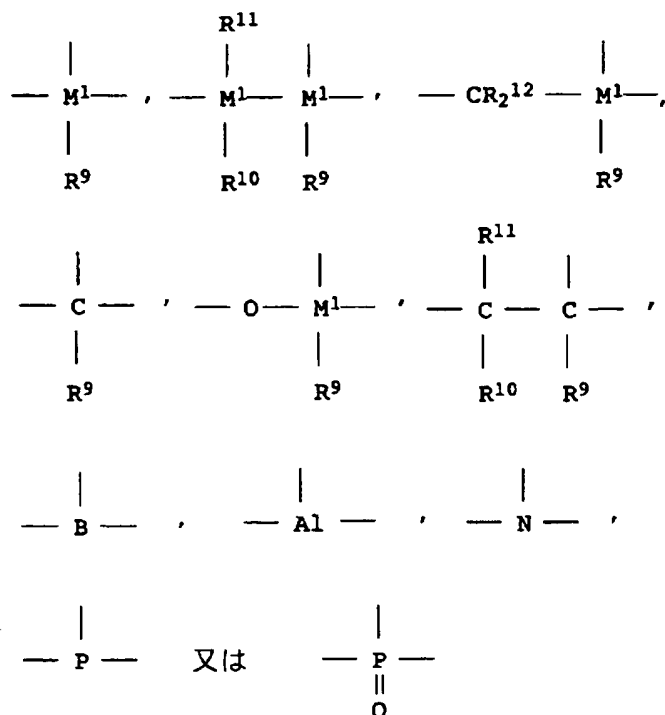
【0020】

架橋基 Z は通常3個の価標（3価）の、有機基または有機金属原子基であり、これらは直接または架橋基 A および A^1 を介してシクロペンタジエニル環系およびヘテロ原子の配位子 Y と結合している。

適当な架橋基 Z は、例えば、

【0021】

【化37】



で表され、但し、

R^9 から R^{12} が各々水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ フルオロアルキル基、 $C_6 \sim C_{10}$ フルオロアリール基、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル基、 $C_7 \sim C_{40}$ アリールアルキル基、 $C_8 \sim C_{40}$ アリールアルケニル基、または $C_7 \sim C_{40}$ アルキルアリール基を表し

、あるいは R^9 から R^{12} のうち2個の基が結合する原子と合体して4から15個の炭素原子を有する飽和のまたは不飽和の環を形成してよく、

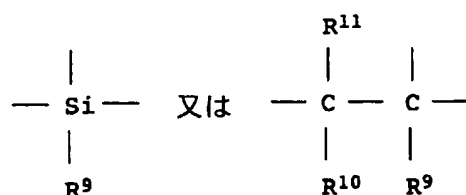
M^1 がケイ素、ゲルマニウム、スズを表す。

【0022】

適当な架橋基Zは、特に、基

【0023】

【化38】



で表され、但し R^9 から R^{11} が、メチル、エチル、tert-ブチルまたはフェニルを表す。架橋基Zは、特に好ましくは、 $\text{Si}(\text{Me})$ 、 $\text{Si}(\text{Ph})$ 、 $\text{Si}(\text{t-Bu})$ または $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)$ を表す。

【0024】

2個の価標(2価)を持つ架橋基Aおよび A^1 は、架橋基Zを2番目にシクロペンタジエニル環系へ結合させる効果を持つ。このように、メタロセン錯体の右側と左側は異なり、立体選択的重合中心を発生させることが可能となる。

【0025】

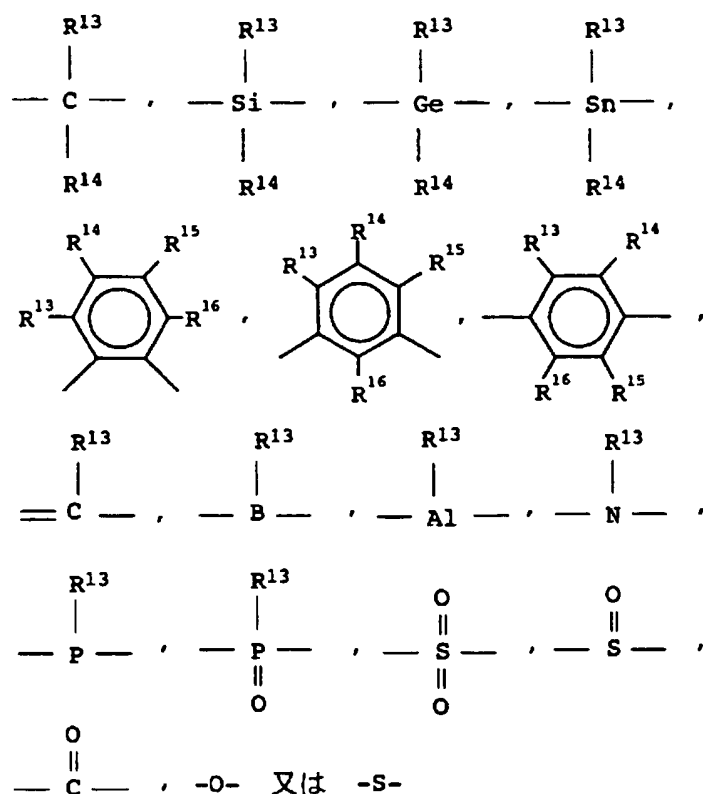
架橋基Aは、いくつかの2本の結合をもつ架橋基 A^2 からなることができ、Aが好ましくは $-(A^2)_m-$ を表し、但しmが1から6を表す。特に好ましくは、架橋基Aは1から3個の A^2 を含み、特に2個の A^2 を含む。

【0026】

一般に、 A^1 または A^2 の構成員は有機基または有機金属基であり、好ましくは置換された架橋原子または置換されたまたは置換されていない芳香族環からなる。 A^1 および A^2 は、例えば

【0027】

【化39】



を表し、但し A^1 および A の個々の構成員である A^2 は同一または異なってもよく、および R^{13} から R^{16} が、同一でも異なってもよく、各々水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ フルオロアルキル基、 $C_6 \sim C_{10}$ フルオロアリール基、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル基、 $C_7 \sim C_{40}$ アリールアルキル基、 $C_8 \sim C_{40}$ アリールアルケニル基、または $C_7 \sim C_{40}$ アルキルアリール基を表し、あるいは2個の隣接基が結合する原子と合体して飽和または不飽和の、5から15個の炭素原子を有する環を形成してもよく、あるいは A^1 の R^{13} から R^{16} が隣接基 R^2 または R^3 および共に原子と合体して、これらの結合する原子を含む飽和または不飽和の、5から15個の炭素原子を有する環を形成してもよい。

【0028】

構成員 A^1 または A^2 は好ましくは架橋原子として炭素、ケイ素、窒素、または

酸素からなる。好ましい架橋原子の置換基は、水素、メチル、エチル、およびフェニルである。好ましいものは、好ましい置換基としてメチル、エチルまたはフェニル基を有するフェニル環である。

【0029】

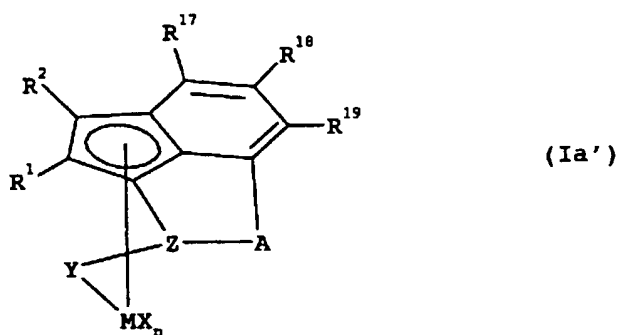
特に好ましい式 (I a) または (I b) の遷移金属錯体は、基 A^1 が隣接する R^2 または R^3 と合体して飽和のまたは不飽和の環を形成する場合である。

【0030】

非常に特に好ましいものは、式 (I a')

【0031】

【化40】



の遷移金属錯体である。但し、式 (I a) の基 A^1 および R^3 が合体して6個の炭素原子を有する不飽和の環を形成し、但し、 R^{17} から R^{19} が、各々水素原子、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルにより置換されていてもよい5から7員のシクロアルキル基を表し、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール基またはアリールアルキル基を表し、または2個の隣接基およびそれが結合する原子が合体して飽和もしくは不飽和の、5から15個の炭素原子を有する環を形成するか、 $Si(R^4)_3$ を表す。

【0032】

置換基 R^{17} から R^{19} は、好ましくは水素原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチルまたは*tert*-ブチル、および様々なペンチルまたはヘキシルの異性体、ま

たはアリール基、例えばフェニルまたはナフチル（但し、上述のアルキル基により置換されていても、置換されていなくてもよい。）を表す。好ましいものは、隣接した置換基 R^{17} から R^{19} が、それらが結合する原子と合体して飽和または不飽和の、5 から 10 個の炭素原子を有する環を形成したものである。

【0033】

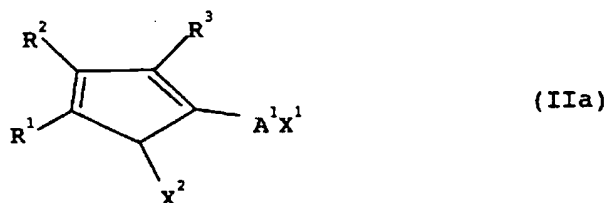
本発明の遷移金属錯体はそれ自体として存在することができる。しかし、配位子 X、Y およびシクロペンタジエニル環系に加えて、1 から 3 個の中性のルイス塩基、例えばテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、トリメチルアミンまたは N, N-ジメチルアニリンも、遷移金属原子に配位することができる。遷移金属錯体は、2 量体として存在することもできる。

【0034】

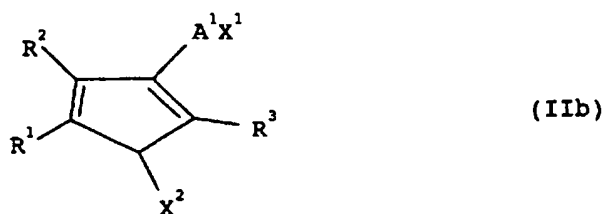
本発明の遷移金属錯体の製造のために、式 (IIa) または (IIb)

【0035】

【化41】



【化42】



【0036】

〔但し、

R^1 から R^3 および A^1 は上述したものと同義であり、

X^1 が、水素またはハロゲンを表し、

X^2 が、水素または式 $M^2 R^{20}_{(0-1)}$

{但し、

M^2 が周期表第1～第4主族の元素を表し、

R^{20} が、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルにより置換されていてもよい5から7員のシクロアルキル基を表し、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール基またはアリールアルキル基を表し、 R^{20} は同一または異なってもよく、

0が M^2 の原子価を表す。}を表す。]で表されるシクロペンタジエン化合物を

式 (III)

【0037】

【化43】



{但し、

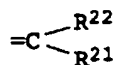
ZおよびAは上述したものと同義であり

X^3 および X^4 が各々水素を表し、

X^5 が水素、ハロゲン、または

【0038】

【化44】



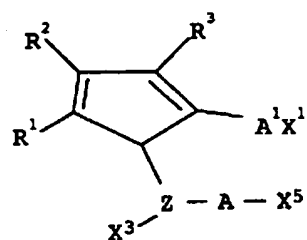
(但し、

R^{21} および R^{22} が各々水素、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキルまたは $C_6 \sim C_{15}$ アリールを表す)を表す。]で表される化合物と反応させ、式 (I

V a) または (I V b)

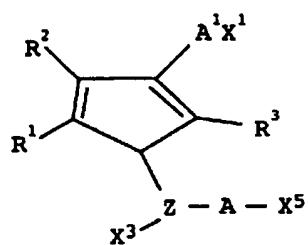
【0039】

【化45】



(IVa)

【化46】

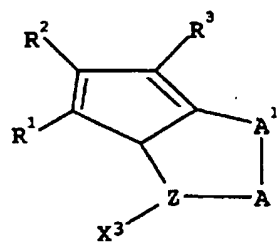


(IVb)

で表される化合物を得、これらから分子内閉環により式 (V a) または (V b)

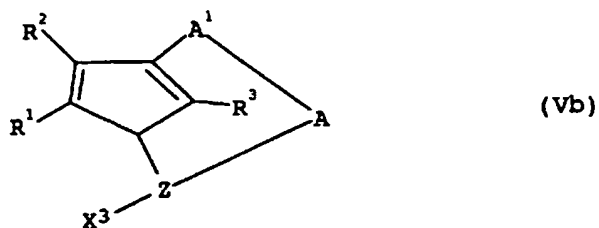
【0040】

【化47】



(Va)

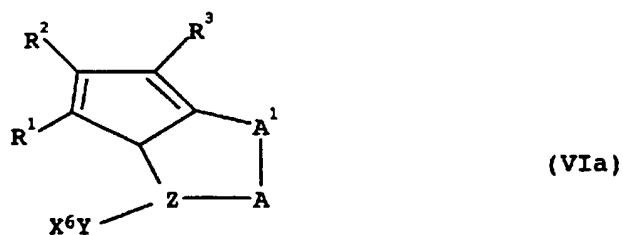
【化48】



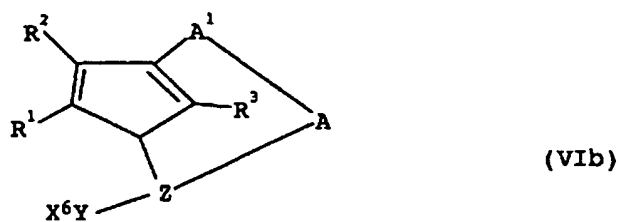
で表される化合物を製造し、式(VIa)または(VIb)

【0041】

【化49】



【化50】



【0042】

〔但し、

X^6 が水素または式 $M^3 R^{23}_{(p-1)}$

〔但し

M^3 が周期表第1～第4主族の元素を表し、 R^{23} がハロゲン、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基により置換されていてもよい5から7員のシクロアルキル基を表し、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール基またはアリールアルキル基を表し、 R^{23}

が同一または異なってもよく、

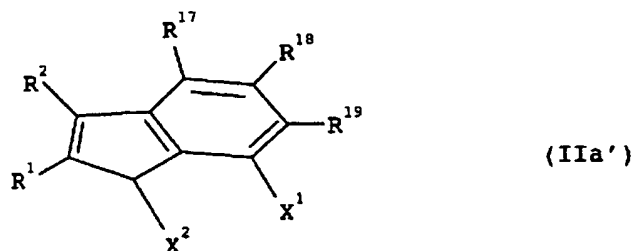
pが、 M^3 の原子価を表す。}を表す。]で表される化合物へ転化し、それから式(I a)または式(I b)の遷移金属錯体へ転化するという方法を見出した。

【0043】

本発明の遷移金属錯体の好ましい製造方法は、式(II a')

【0044】

【化51】

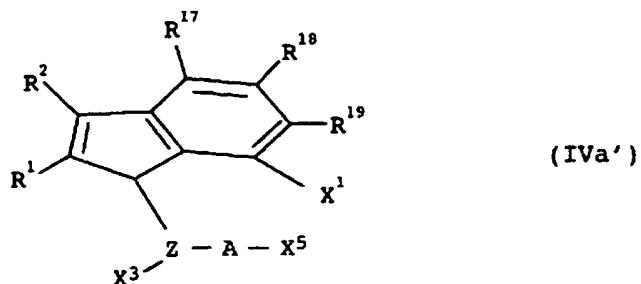


【0045】

[但し、 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、および R^{17} から R^{19} は上述されたものと同義である。]で表されるインデン化合物を、式(III)の化合物と反応させて式(IV a')

【0046】

【化52】

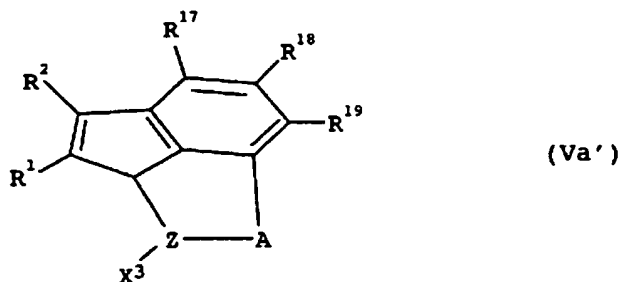


[但し、 X^3 、 X^5 、Z、およびAは上述したものと同義である。]で表される化合物を得、

これから、分子内閉環により、一般式 (V a ')

【0047】

【化53】

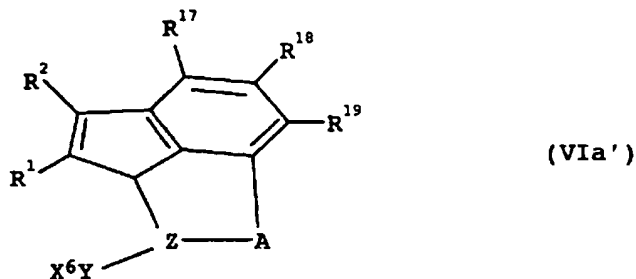


の化合物を形成し、

これを反応させて式 (V I a ')

【0048】

【化54】



[但し、X⁶およびYは上述したものと同義である。]で表される化合物を得、これを式 (I a ') の遷移金属錯体へ転化することを特徴とするものである。

【0049】

出発材料 (I I a) 、 (I I a ') および (I I b) および (I I I) は、公知の方法で製造することができる。これらのうちのいくつかは市販されている。

【0050】

シクロペンタジエン環上の置換は、慣用される方法、即ち一般に溶媒、好ましくはエーテル系の溶媒、例えばジエチルエーテルまたはT H F中で反応させることができる。添加の順序はそれ自体重要ではない。好ましくは、初めのうちは (

II a)、(II a') および (II b) を溶媒中に入れ、次いでその化合物または化合物 (III) をそのまま、または溶液で加える。これは、 -100°C から $+100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは -80°C から $+30^{\circ}\text{C}$ で行なうことができる。生成物 (IV a)、(IV a') または (IV b) を、例えば抽出 (1 以上の他の固形反応生成物がある場合)、または蒸留 (1 以上の他の液体反応生成物がある場合) により得ることができる。

【0051】

化合物 (V a)、(V a') または (V b) への分子内閉環は、一般的に、公知の炭素-炭素、炭素-ヘテロ原子またはヘテロ原子-ヘテロ原子の結合方法、例えば、Jerry March, *Advanced Organic Chemistry*, John Wiley and Sons, New York 1985, または *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977 に記載されたような方法により行なうことができる。基 A^1 、 X^1 、 A 、および X^5 の性質により、特に適した反応は、フリーデル・クラフツアルキル化、フリーデル・クラフツアシル化、アゾカップリング、ラジカル結合生成、ウルツ反応、C-C 結合、C-ヘテロ原子またはヘテロ原子-ヘテロ原子多重結合へ、ヘテロ原子-水素原子を付加する反応 (例えば、ヒドロシリレーション、ヒドロボレーション、ヒドロアミネーション)、シッフ塩基の形成、アミドの形成、エステル化 (有機金属に触媒されるものを含む。)、エーテル化、グリニャール反応、マクマリーカップリング、ディールスアルダー反応、芳香族のクロスカップリング、ヘック反応、スズキカップリング、レフォルマトスキー反応、ウィッティヒ反応、リッター反応、および縮合反応 (例えば、アルドール縮合反応、クネーベナーゲル縮合、パーキン反応) である。式 (IV a') の化合物の場合には、特にフリーデルクラフツアルキル化またはフリーデルクラフツアシル化が好ましい。フリーデルクラフツアルキル化は、2 段階の合成として行なうことができ、不飽和化合物から出発し、その場でハロゲン化された適当な前駆体を形成することができる。

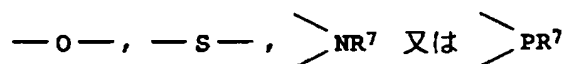
【0052】

化合物 (V a)、(V a') または (V b) は次いで式 YX^6X^7 の化合物と反応させる。

但し、Yが

【0053】

【化55】

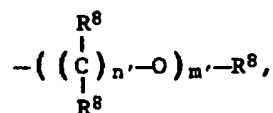


但し、

R^7 が $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール、 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル、または $C_7 \sim C_{18}$ アルキルアリールを表し、あるいは各々が $Si(R^8)_3$ 、 SR^8 、 OR^8 、

【0054】

【化56】



$OSi(R^8)_3$ 、 $N(R^8)_2$ 、 $P(R^8)_2$ またはこれらの組み合わせによって1置換または多置換された $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール、 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル、または $C_7 \sim C_{18}$ アルキルアリールを、あるいは $Si(R^8)_3$ を表す。}

n' および m' が、それぞれ1、2、3または4を表し

R^8 が、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルに置換されていてもよい $C_6 \sim C_{15}$ アリールを表し、または $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキルを表し、

但し R^8 は同一または異なってもよく、

X^6 または X^7 が水素または式 $M^3R^{23}_{(p-1)}$ を表し、

上記 M^3 が周期表第1～第4主族の元素を表し、 R^{23} がハロゲン、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基により置換されていてもよい5から7員のシクロアルキル基を表し、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール基またはアリールアルキル基を表し、

R^{23} が同一または異なっているとしてもよく、
 p が、 M^3 の原子価を表す。

【0055】

YX^6X^7 と基 X^3 の反応により、 Z と Y の間の結合の形成と共に、式 X^7X^3 の化合物の等価体が開裂する。式 YX^6X^7 は1置換のアミンおよびアルコールまたはそれらの有機金属誘導体であることが好ましく、メチルアミン、エチルアミン、tert-ブチルアミンおよびフェニルアミンが特に好ましい。反応中、酸が遊離（即ち、 X^7 が水素原子である場合）する場合には、塩基が通常反応混合物に加えられる。

【0056】

反応は一般に溶液中好ましくはジエチルエーテルまたはTHFなどのエーテル溶媒中で行なわれる。添加の順序は、重要ではない。好ましくは、最初に溶媒中に化合物(Va)、(Va')または(Vb)を加え、そして化合物 YX^6X^7 をそのまま、溶液で、または水素塩（例えば塩化水素）の形態で加え、それから強塩基を使って対応する塩基へ転化する。これは-100から+100℃、好ましくは-80から+70℃で行なわれる。アミンが使用された場合、アミンの量は、過剰に2当量使用することが有利であることが見出された。これは、アミンはこの場合、同時に塩基として作用するからである。

【0057】

得られた(VIa)、(VIa')または(VIb)は、公知の方法を用いて、対応する金属錯体へ変換することができる。錯化の方法は、例えば、EP-A 416815、EP-A 420436またはOkudaらの、Organometallics 14,(1995), 785-795に記載されている。好ましくは、 X^6 がリチウムである化合物(VIa)、(VIa')または(VIb)が使用される。反応は、例えば4置換チタン、4置換ジルコニウム、4置換ハフニウム化合物を用いて行なうことができる。好ましい金属は、チタンとジルコニウムである。好ましい置換基はハロゲン、特に塩素である。4ハロゲン化体は、塩基の付加物（例えばTHFとの付加物）の形態で使用することもできる。

【0058】

反応は一般に溶液中、好ましくはジエチルエーテルまたはTHFなどのエーテル溶媒中で行なわれる。添加の順序は重要ではない。好ましくは最初に溶媒中に化合物(VIa)、(VIa')または(VIb)を加え、次に金属化合物をそのまま、または溶液の状態で添加する。これは-100から+100℃、好ましくは-80から+30℃で行なわれる。

【0059】

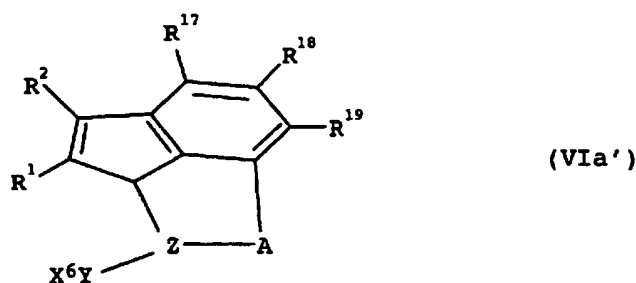
本発明の遷移金属錯体(Ia)、(Ia')および(Ib)は、金属原子の配位子が不斉の配置をもっている。この構造により、遷移金属錯体(Ia)、(Ia')および(Ib)はメソ体で存在することができない。しかし、シクロペンタジエニル配位子の不斉な置換の結果、重合は立体選択的に進行する。

【0060】

本発明は、さらに、本発明の遷移金属錯体(Ia')の製造の中間体である式(VIa')に関する。

【0061】

【化57】



上記式において、置換基と指標は以下の意味を有する。

【0062】

R¹、R²、およびR¹⁷からR¹⁹が、水素、C₁~C₁₀アルキル、C₁~C₁₀アルキルに置換されていてもよい5~7員のシクロアルキルを表し、C₆~C₁₅アリーールまたはアリーールアルキルを表し、但し2個の隣接基が結合する原子と合体して飽和または不飽和の、5から15個の炭素原子を有する環を形成してもよく、またはSi(R⁴)₃ (但しR⁴が、C₁~C₁₀アルキル、C₃~C₁₀シクロアルキル、またはC₆~C₁₅アリーールを表す。)を表し、

X^6 が、水素または式 $M^3 R^{23}_{(p-1)}$

{但し、

M^3 が周期表第1～第4主族の元素を表し、

R^{23} がハロゲン、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基により置換されていてもよい5から7員のシクロアルキル基を表し、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール基またはアリールアルキル基を表し、 R^{23} が同一または異なってもよく、

p が、 M^3 の原子価を表す。 $\}$ を表し、

Y が、

【0063】

【化58】

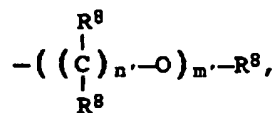


{但し、

R^7 が $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール、 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル、または $C_7 \sim C_{18}$ アルキルアリールを、あるいは $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール、 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキルまたは $C_7 \sim C_{18}$ アルキルアリール（各々が $Si(R^8)_3$ 、 SR^8 、 OR^8 、

【0064】

【化59】



$OSi(R^8)_3$ 、 $N(R^8)_2$ 、 $P(R^8)_2$ またはこれらの組み合わせによって1置換または多置換されている。)を表し、あるいは $Si(R^8)_3$ を表し、

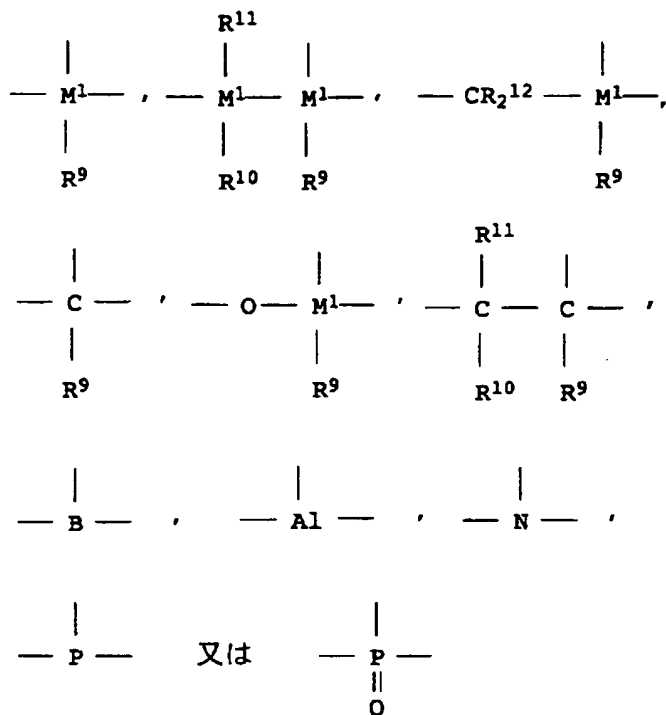
n' および m' が、それぞれ1、2、3または4を表し

R^8 が、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール ($C_1 \sim C_4$ アルキルに

置換されていてもよい。)を表し、または $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキルを表し、
但し R^8 は同一または異なってもよい。}を表し、
Zが、

【0065】

【化60】



【0066】

{但し、

R^9 から R^{12} が、各々水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ フルオロアルキル基、 $C_6 \sim C_{10}$ フルオロアリール基、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル基、 $C_7 \sim C_{40}$ アリールアルキル基、 $C_8 \sim C_{40}$ アリールアルケニル基、または $C_7 \sim C_{40}$ アルキルアリール基を表し、あるいは2個の隣接基が結合する原子と合体して4から15個の炭素原子を有する飽和のまたは不飽和の環を形成してよく、

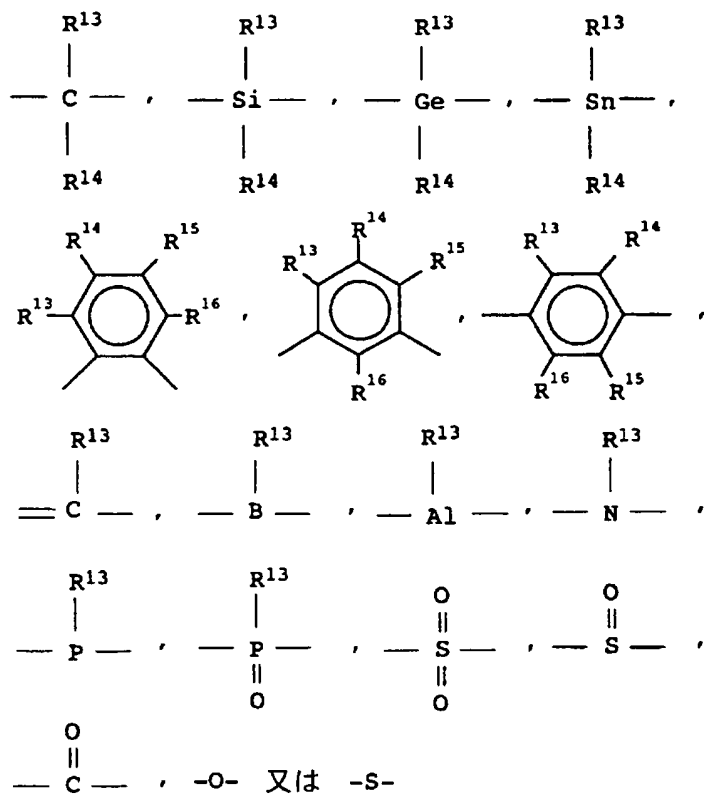
M^1 がケイ素、ゲルマニウム、スズを表す。}を表し、

Aが架橋基- $(A^2)_n$ -

(但し、
 m が1から6を表し、
 A^2 が

【0067】

【化61】



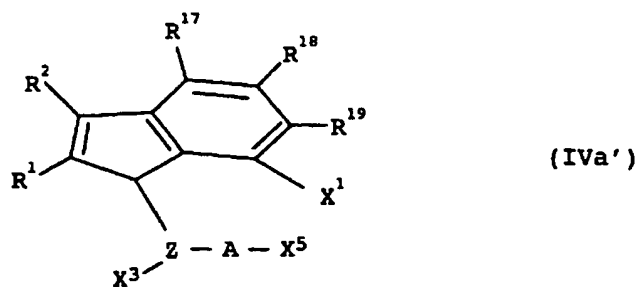
を表し、上記Aの個々の一員である A^2 が同一または異なってもよい。)を表す。

【0068】

本発明はさらに、本発明の遷移金属錯体I a'の製造のために使用される中間体式(I V a')に関する。

【0069】

【化62】



上記式において置換基と指標は以下の意味を有する：

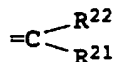
R^1 、 R^2 、および R^{17} から R^{19} が、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルに置換されていてもよい5～7員のシクロアルキルを表し、 $C_6 \sim C_{15}$ アリールまたはアリールアルキルを表し、但し2個の隣接基が結合する原子と合体して飽和または不飽和の、5から15個の炭素原子を有する環を形成してもよく、または $Si(R^4)_3$ （但し R^4 が、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル、または $C_6 \sim C_{15}$ アリールを表す。）を表し、

X^1 が水素またはハロゲンを表し、

X^3 がハロゲンを表し、 X^5 が水素、ハロゲンまたは基

【0070】

【化63】

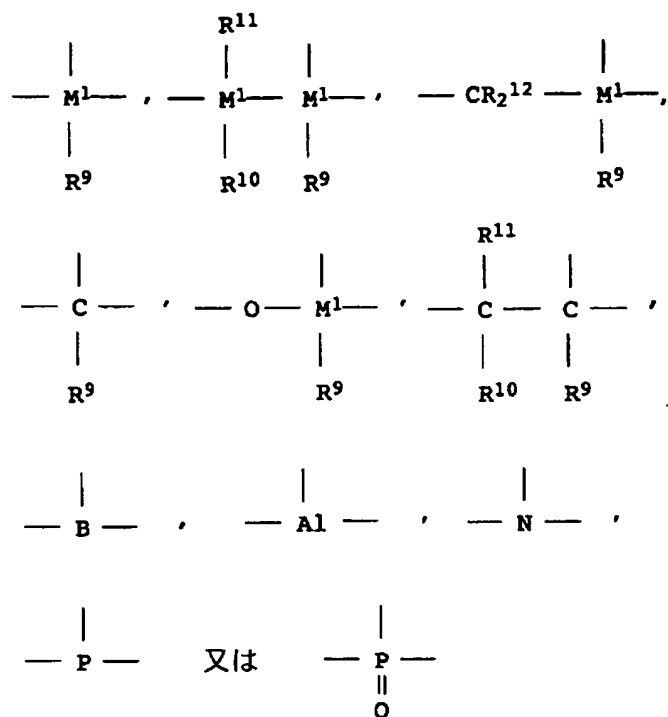


を表し、 R^{21} および R^{22} が各々水素、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキルまたは $C_6 \sim C_{15}$ アリールを表し、

Zが

【0071】

【化64】



を表し、上記 R^9 から R^{12} が、各々水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ フルオロアルキル基、 $C_6 \sim C_{10}$ フルオロアリール基、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル基、 $C_7 \sim C_{40}$ アリールアルキル基、 $C_8 \sim C_{40}$ アリールアルケニル基、または $C_7 \sim C_{40}$ アルキルアリール基を表し、あるいは2個の隣接基が結合する原子と合体して4から15個の炭素原子を有する飽和のまたは不飽和の環を形成してよく、

M^1 がケイ素、ゲルマニウム、スズを表し、

Aが架橋基 $-(A^2)_n-$

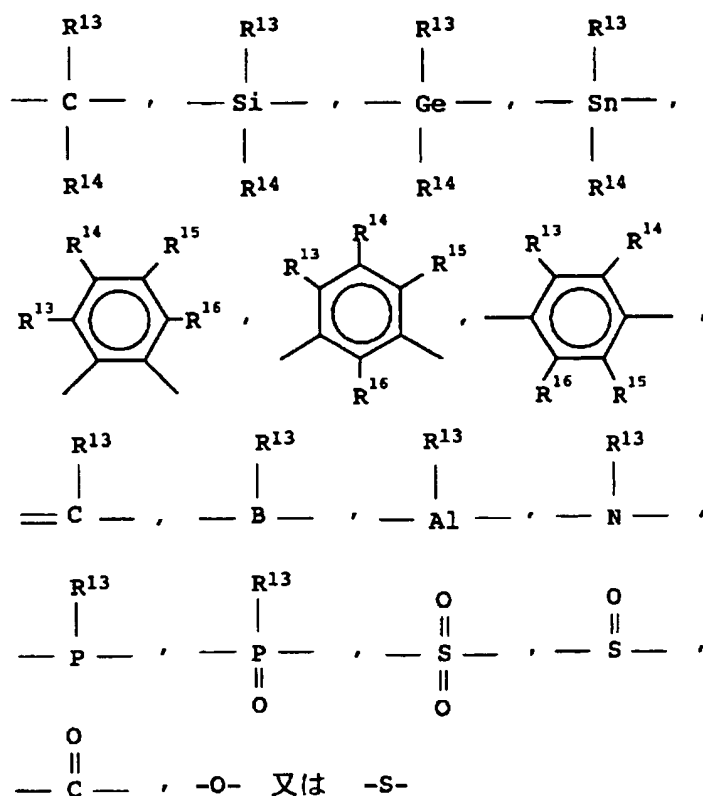
(但し、

mが1から6を表し、

A^2 が

【0072】

【化65】



を表し、上記Aの個々の一員であるA²が同一または異なってもよい。)を表す。

【0073】

本発明の遷移金属錯体は、例えば、オレフィンの重合、特に α -オレフィン、即ち末端二重結合を有する炭化水素の重合に適している。適当なモノマーは、オレフィン性不飽和化合物を官能化したもの、例えばアクリル酸またはメタクリル酸のエステルまたはアミド、例えばアクリラート、メタクリラートまたはアクリロニトリルであり得る。スチレンなどのアリール置換の α -オレフィンを含む、非極性オレフィン化合物が好ましい。特に好ましい α -オレフィンは、直鎖または分枝のC₂~C₁₂-アルカー1-エンであり、特に直鎖のC₂~C₁₀-アルカー1-エン、例えばエチレン、プロピレン、ブター1-エン、ペンター1-エン、ヘキサ-1-エン、ヘプター1-エン、オクター1-エン、ノナ-1-エン、デカー1-エン、4-メチルペンター1-エンである。これらのモノマーの混合物

を重合することも可能である。

【0074】

本発明は、さらに、式(I a)、(I a')または(I b)の遷移金属錯体およびメタロセニウムイオンを形成する化合物の存在下で重合を行なうことを特徴とするオレフィンの重合方法に関する。

【0075】

適当なメタロセニウムイオン形成化合物は、例えば、中性の強いルイス酸、ルイス酸のカチオンを有するイオン性化合物、またはカチオンとしてプレンステッド酸を有するイオン性化合物である。

好ましい中性の強いルイス酸は、式(V I I)



である。

【0076】

但し、上記の式において、

M^4 が周期表第I I I主族の元素、特にホウ素、アルミニウムまたはガリウム好ましくはホウ素を表し、

X^8 、 X^9 、および X^{10} が水素、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、ハロアルキルまたはハロアリール(但し、アルキル基に1から10個の炭素原子を有し、アリール基に6から20個の炭素原子を有する。)、またはフッ素、塩素、臭素もしくはヨウ素、特にハロアリール、好ましくはペンタフルオロフェニルを表す。

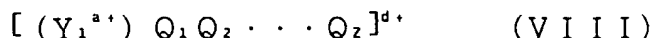
【0077】

式(V I I)の化合物は、 X^8 、 X^9 、および X^{10} が同一である場合がとくに好ましく、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランが好ましい。

【0078】

ルイス酸カチオンを有するイオン性化合物として適しているものは、化合物(V I I I)である。

【0079】



但し上式において、

Y_1 が周期表の第Ⅰから第Ⅵ主族、または第Ⅰから第ⅥⅠⅠ副族の元素を表し、

Q_1 から Q_z は、一価の負電荷を有する基、例えば $C_1 \sim C_{28}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、ハロアルキル、ハロアリール（但し、アリール基に6から20個の炭素原子を有し、アルキル基に1から28個の炭素原子を有する。）、 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル（ $C_1 \sim C_{10}$ アルキルに置換されていてもよい。）、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{28}$ アルコキシ、 $C_6 \sim C_{15}$ アリールオキシ、シリルまたはメルカプチル基を表し、

a が、1から6の整数を表し、

z が、0から5の整数を表し、

d が、差 $a - z$ を表し、且つ¹以上を表す。

【0080】

特に適当なカチオンは、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオンおよびスルホニウムカチオン、および、カチオン性遷移金属錯体である。トリフェニルメチルカチオン、銀カチオン、および1, 1'-ジメチルフェロセニルカチオンが特に言及されるべきである。これらは、非配位の対イオンを有していることが好ましく、特に、WO 91/09882に記載されているホウ素化合物、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラートが好ましい。

【0081】

カチオンとしてブレンステッド酸を有するイオン性化合物および好ましくは同様に非配位の対イオンは、WO 91/09882に言及されており、好ましいカチオンはN, N-ジメチルアニリニウムである。

【0082】

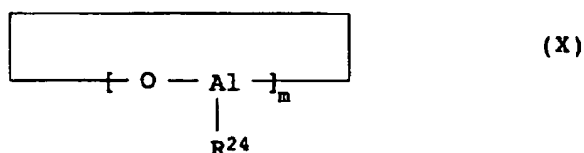
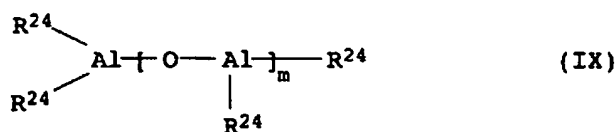
本発明の方法でカチオンとして使用される中性の強いルイス酸、ルイス酸性のカチオンを有するイオン性化合物、ブレンステッド酸を持つイオン化合物の量は、好ましくは遷移金属錯体（I a）、（I a'）または（I b）に対して0.1から10当量である。

【0083】

特に適しているメタロセンイオン形成化合物は、式 (IX) または (X) の開鎖または環状のアルミノキサン化合物である。

【0084】

【化66】



【0085】

但し、上記式において、 R^{24} が $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基、好ましくはメチル基またはエチル基を表し、および m が、5 から 30、好ましくは 10 から 25 の整数を表す。

【0086】

これらのオリゴマーのアルミノキサン化合物は、一般に、中でも EP-A 284708 および US-A 4794096 に記載の通り、トリアルキルアルミニウム溶液を水と反応させることによって製造される。

【0087】

オリゴマーのアルミノキサンは一般に異なった鎖長の直鎖および環状の混合物として得られる。そのため、 m は平均値とみなされるべきである。アルミノキサン化合物は、他のアルキル金属化合物、好ましくはアルキルアルミニウム化合物との混合物の形で存在することができる。

【0088】

オリゴマーのアルミノキサン中のアルミニウムと、遷移金属錯体中の遷移金属の原子の比が、 $10:1 \sim 10^6:1$ 、とくに $10:1 \sim 10^4:1$ の範囲である遷移金属錯体 (Ia)、(Ia') または (Ib) と、式 (IX) または (X)

の量を使用するのが有利であることが分かった。

【0089】

さらに、式 (IX) または (X) の式のアミノキサンの替わりに、US-A 5391793に記載されたアリールオキシアルミノキサン、US-A-5371260に記載されたアミノアルミノキサン、EP-A 633264に記載されたアミノアルミノキサン塩酸塩、EP-A 621279に記載されたシロキシアルミノキサン、またはこれらの混合物をメタロセニウム形成化合物として使用することが可能である。

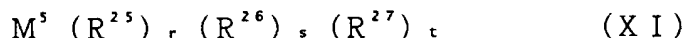
【0090】

本発明の方法では、遷移金属錯体 (Ia)、(Ia') または (Ib) およびメタロセニウムイオン形成化合物のどちらもが溶液中で、特に好ましくは、6から20個の炭素原子を有する芳香族炭化水素、特にキシレンおよびトルエン中で使用することが好ましい。

【0091】

さらに、追加で式 (XI) の金属化合物を使用することも適当である。

【0092】



但し上式において、

M^s がアルカリ金属、アルカリ土類金属または周期表第3主族の金属、即ちホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウムまたはタリウムを表し、

R^{25} が、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール、アルキルアリールまたはアリールアルキル（但し、アルキル基に1から10個の炭素原子を有し、アリール基に6から20個の炭素原子を有する）を表し、

R^{26} と R^{27} が水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール、アルキルアリールまたはアリールアルキルまたはアルコキシ（但し、アルキル基に1から10個の炭素原子を有し、アリール基に6から20個の炭素原子を有する）を表し、

r が1から3の整数を表し、および

s および t が0から2の整数を表し、 $r + s + t$ の合計が M^s の原子価に対応

する。

【0093】

式(XI)の金属化合物のうち、好ましいものは、 M^5 がリチウム、マグネシウムまたはアルミニウムを表し、および、 R^{26} および R^{27} が $C_1 \sim C_{10}$ アルキルを表すものである。

【0094】

特に好ましい式(XI)の金属化合物は、 n -ブチルリチウム、 n -ブチル- n -オクチルマグネシウム、 n -ブチル- n -ヘプチルマグネシウム、トリ- n -ヘキシルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムおよびトリメチルアルミニウムである。

【0095】

式(XI)の化合物が使用される場合、式(XI)の M^5 と、式(Ia)、(Ia')または(Ib)の遷移金属Mのモル比は、800:1~1:1、特に500:1~50:1である量で、触媒組成物中に存在していることが好ましい。

【0096】

本発明の重合方法において、遷移金属錯体(Ia)、(Ia')または(Ib)は担体材料上で使用することもできる。

【0097】

使用される担体材料は、好ましくは、一般に粒子径が、 $1 \sim 300 \mu m$ 、特に $20 \sim 90 \mu m$ の範囲である微細担体である。適当な担体材料の例として、ケイ素の無機酸化物、アルミニウムの無機酸化物、チタンの無機酸化物、または周期表の第Iまたは第II主族の金属のうちの一つの無機酸化物、またはこれらの酸化物の混合物、さらにアルミナおよび酸化マグネシウムおよびフィロケイ酸塩、特に好ましくはシリカゲルが挙げられる。

【0098】

担体は、例えば、吸収された水分を取り除くために熱処理を行なうことができ、その処理は一般に80から200℃、好ましくは100から150℃の温度範囲で行なうことができ、または担体をか焼することができる。担体は化学的な処理を行なうことができ、慣用の乾燥試薬、例えばアルキル金属化合物、好ましく

はアルキルアルミニウム化合物、クロロシランまたは SiCl_4 が一般に使用される。

【0099】

他の適当な担体は微細ポリオレフィン、例えば微細ポリプロピレンが挙げられる。

【0100】

本発明の方法は、通常オレフィンの重合のために使用される反応器、バッチ式または好ましくは連続式反応器のどちらでも行なうことができる。適当な反応器の例として、連続運転の攪拌タンク反応器、攪拌された粉末床反応器 (agitated powder bed reactor)、ループ反応器、流動床反応器が挙げられ、必要であれば、2個以上の同一または異なる反応器を1列に結合して使用することができる。重合反応は、気相で、懸濁で、液相でおよび超臨界モノマーで行なうことができ、または不活性溶媒中に行なうことができる。

【0101】

重合条件はそれ自体重要ではない。圧力は $1 \times 10^5 \sim 3500 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、好ましくは $2 \times 10^5 \sim 100 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、特に $10 \times 10^5 \sim 40 \times 10^5 \text{ Pa}$ が適しており、温度は $0 \sim 400^\circ\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 250^\circ\text{C}$ 、特に $50 \sim 100^\circ\text{C}$ が適していることが分かった。

【0102】

ポリマーのモル質量の平均値は、重合技術において慣用される方法、例えば酸素などの調節剤を導入する方法を用いて制御することができる。

【0103】

本発明の遷移金属錯体を、単独重合体、またはエチレンまたはプロピレンと他の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ -アルカー1-エンの共重合体の製造に特に好ましく用いることができる。

【0104】

遷移金属錯体 (I a)、(I a') または (I b) を用いて得ることのできる単独重合体またはプロピレンと他の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ -アルカー1-エンの共重合体は、特に好ましくは、プロピレンの単独重合体、またはプロピレンとエチレンおよ

び／またはブター１－エンとの共重合体である。プロピレンの共重合体は、ランダム構造を有することができる。しかし共重合体はブロック共重合体または耐衝撃性共重合体の形態で存在することもできる。プロピレンの単独重合体または共重合体は、高いモル質量によっておよび特に重合鎖のアイソタクチック構造により他と区別される。

【0105】

遷移金属錯体（I a）、（I a'）または（I b）を用いて得ることのできる単独重合体またはエチレンの $C_2 \sim C_{12}$ －アルカー１－エンとの共重合体は、特に好ましくは、エチレンの単独重合体またはエチレンとプロピレン、ブター１－エン、ヘキサー１－エンおよび／またはオクター１－エンとの共重合体である。エチレンの単独重合体およびエチレンの共重合体は、非常に大きいモル質量を持つことで他と区別される。これらの重合中に、高いモノマーの含量を持った共重合体が観察され、このため高い共重合体の取り込み率が得られる。または、所望の共重合体を、比較的低いモノマーの含量を持ち、そのために重合に技術的に有利な点をもたらすモノマーの混合物を使用して得ることができる。

【0106】

本発明の遷移金属錯体を用いて得ることのできる、単独重合体、またはエチレンまたはプロピレンと、他の $C_2 \sim C_{12}$ －アルカー１－エンとの共重合体は、良好な技術的特性をもち、繊維、フィルムまたは成形品の製造に適している。

【0107】

実施例

実施例 1

配位子およびメタロセン錯体の合成

すべての製造は、空気と水分を除いて行なわれた。試薬、溶媒および装置はこれに従って用意された。反応のスキームを図1に示す。

【0108】

a) フルオレニルリチウムの製造（化合物 I I）

攪拌しながら、113 ml の 1.6 M n-ブチルリチウムヘキサン溶液（0.18 モル）を、25 g（0.15 モル）のフルオレンの220 ml のジエチル

エーテル溶液に加えた。反応を完結させるため、混合物を、6時間還流し、ついで室温で終夜攪拌した。続いて溶媒を減圧下除去し、得られた黄色粉末を繰り返し石油エーテルで洗浄し、減圧下乾燥した。ほとんど定量的にフルオレニルリチウム(化合物I I)を得た。

【0109】

b) アリルクロロフルオレニルメチルシランの製造(化合物V I)

8.6 g (50ミリモル)の化合物I Iを250 mlのジエチルエーテルに溶解した。室温で、攪拌しつつ、11.1 g (72ミリモル)のアリルジクロロシラン(化合物I I I)をこの混合物に加え、それから室温でさらに3時間攪拌した。溶媒を次いで減圧下で完全に除去し、残渣を200 mlの石油エーテルに溶解させた。塩化リチウムを遠心分離機により取り除き、上澄みを約20 mlの容積となるまで濃縮し、反応生成物を-78℃で結晶化した。収率は8.59 g (60.4%)であった。

【0110】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 0.29 (s, 3H, Pos. 1), 1.56 (ABシステム, 2H, Pos. 2), 4.16 (s, 1H, Pos. 5), 4.83 (dm, 1H, Pos. 4), 4.86 (dm, 1H, Pos. 4), 5.49 (m, 1H, Pos. 3), 7.35 (m, 2H, Pos. B, B', C, C'), 7.41 (t, 2H, Pos. B, B', C, C'), 7.69 (m, 2H, Pos. A, A', D, D'), 7.87 (d, 2H, Pos. A, A', D, D')

NMRシグナルの同定を図2に示す。

【0111】

c) 10-クロロ-10, 12-ジメチル-9, 1-シラプロパノフルオレン(化合物V)

8.59 g (30ミリモル)の化合物I Vを150 mlのベンゼンに溶解した。

【0112】

この溶液を、攪拌しながら37%濃度の塩酸を1滴加えた4.5 g (34ミリ

モル) の塩化アルミニウムのベンゼン 150 ml の懸濁液に加えた。混合物は、室温で3時間攪拌し、それから6 ml (4.68 g、40ミリモル) のテトラエチルメチレンジアミン (TMEDA) を加えると、形成した塩化アルミニウム-TMEDA 錯体が析出した。上澄みをデカントして取り、溶媒を減圧下除去し、残渣を200 ml の石油エーテルに溶解し、溶解しない成分は遠心分離により取り除き、上澄みを約30 ml となるまで濃縮し、 -78°C で結晶化した。得た物質を石油エーテルから再結晶した。白色固体が得られた。収率は2.31 g (27%) であった。

【0113】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) : -0.45 (s, 3H, Pos. 5), $0.52-0.59$ (m, 2H, Pos. 4), 1.35 (s, 3H, Pos. 3), 2.95 (sept, 1H, Pos. 2), 3.75 (s, 1H, Pos. 1), $7.05-7.85$ (m, 7H, arom. H)

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) : -2.41 (q, $J=123.2$ Hz, Pos. A), 20.4 (q, $J=125.9$ Hz, Pos. B), 25.5 (t, Pos. C), 31.7 (d, $J=122.7$ Hz, Pos. D), 40.6 (d, $J=129$ Hz, Pos. E), 118.4 , 120.8 , 121.9 , 124.4 , 126.6 , 127.2 , 128.0 (d, $J=160$ Hz, Pos. F), 140.4 , 140.5 , 141.5 , 142.1 , 143.9 (s, 4級炭素原子)

NMRシグナルの同定を図3に示した。

質量分析 (EI, 1mA, 70eV) (m/Z , rel. int.) : $[\text{M}^+]$ (284, 43) ; $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_6^+]$ (242, 100)

CH分析 : C : 計算値 : 71.68、実測値 : 71.75 ; H : 計算値 : 6.01、実測値 : 5.94

【0114】

d) 10-メチル-10-メチルアミノ-12-メチル-9, 1-シラプロパノフルオレン(化合物VI)

室温で、攪拌下、メチルアンモニウム塩酸塩と水酸化カリウムから発生させ、

KOHペレットおよび酸化カルシウムより乾燥したメチルアミンを、2時間、2.31g (8ミリモル)の化合物Vの400mlのジエチルエーテル溶液に通過させた。混合物はさらに2時間攪拌し、溶媒を減圧下取り除いた。残渣を200mlの石油エーテルに溶解させ、不溶の成分を遠心分離により取り除き、上澄みを濃縮し、 -78°C で結晶化した。収率は1.1g (49%)であった。

【0115】

e) メタロセン錯体(化合物1)の製造

1.03g (3.7ミリモル)の化合物VIを30mlのジエチルエーテルに溶解し、 -78°C に冷却した。20分以上かけて、4.62ml (7.4ミリモル)のブチルリチウム (1.6Mヘプタン溶液)を加え、混合物を -78°C で2時間攪拌し、続いて室温で2時間攪拌した。橙色の溶媒を続いて減圧下除去し、残渣を30mlのTHFに溶解し、 -78°C で、全部で1.79g (4.75ミリモル)の固体の四塩化ジルコニウム・2THFを40分以上かけて加えた。攪拌しながら、混合物をゆっくり室温まで昇温した。次いで溶媒を減圧下除去した。トルエンを添加して、塩化リチウムおよび過剰の四塩化チタン・2THFを除去した。石油エーテルを溶液に添加し、生成物を -78°C で結晶化させた。橙色の固体が得られた。収率は1.2g (74%)であった。

【0116】

実施例2

メタロセン錯体の担持

マグネティックスターラーを備えた50mlのフラスコに、20mlのトルエンをまず満たした。109mg (0.14ミリモル)のN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート、60mg (0.14ミリモル)の化合物Iおよびトリイソブチルアルミニウムにより不活性化された2.6gのシリカゲル (ES 70X、Crosfield製)を加えた。得られた混合物を、 80°C で1時間加熱した。続いて溶媒を減圧下除去し、約2.8gの担持触媒を得た。

【0117】

実施例3

エチレンの単独重合

1 Lの鋼製のオートクレープに、注意深く窒素を満たし、重合温度の70℃に自動温度調節を行い、400 mlのイソブタンおよび170 mgのトリエチルアルミニウムをまず満たした。270 mgの実施例2で製造された担持触媒と、さらに6 mlのイソブタンをそれから導入し、エチレンを全圧が 3.8×10^5 Paとなるように導入した。オートクレープの圧力はさらにエチレンを計量導入することにより一定に保った。90分後、重合反応を、オートクレープを脱気することにより終了させた。30 gの重合体を、良好な流動性をもつ砂状の形態で得、粘度は 10.07 dl/g (η 値は、デカリン中135℃で、ISO 1628-3に従った。)であった。

【0118】

実施例4

エチレン／ヘキサ-1-エンの共重合

1 Lの鋼製のオートクレープに、注意深く窒素を満たし、重合温度の70℃に自動温度調節を行い、500 mlのイソブタン、120 mgのトリエチルアルミニウムおよび40 mlのヘキサ-1-エンをまず満たした。その後50 mgの担持触媒とさらに6 mlのイソブタンを導入し、およびエチレンを全圧が 3.8×10^5 Paとなるように導入した。オートクレープの圧力をさらにエチレンを計量導入することにより一定に保った。90分後、重合反応を、オートクレープを脱気することにより終了させた。200 gの重合体を良好な流動性を持つ砂状の形態で得、粘度は 4.23 dl/g (η 値は、デカリン中135℃で、ISO 1628-3に従った。)であり、ヘキサ-1-エンの含量は2.1質量%であった(赤外分光法により決定された。)

【0119】

実施例5

プロピレンの重合

1 Lの鋼製のオートクレープに、注意深く窒素を満たし、重合温度の70℃に自動温度調節を行い、500 mlの液体プロピレンをまず満たした。3 mlのメチルアルミノキサン溶液(トルエン中1.53 mol/l)を加えた。次いで5 m

gの実施例1で製造されたメタロセン錯体とさらに6.5mlのメチルアルミノキサン溶液の混合物を加えた。それからオートクレーブを60℃に加熱した。圧力は 2.6×10^5 Paであった。圧力は、追加のプロペンを計量導入することにより一定に保った。90分後、重合反応を、オートクレーブを脱気することにより終了させた。白色粉末として1gの重合体を得られた。融点は（示差走査熱量測定により決定）148℃であり、mmmm-ペンタドの比（ ^{13}C NMR分析により決定）は、61%であり、粘度（ η 値は、デカリン中135℃で、ISO 1628-3に従った。）は3.01 dl/gであった。

【0120】

実施例6

配位子とメタロセン錯体の製造

すべての製造は、空気と水分を除いて行なわれた。試薬、溶媒、および装置はこれに従って調製された。反応のスキームを図4に示す。

【0121】

a) ジクロロフルオレニル- β -メタリルシランの製造（化合物VII I）

13.01g（75.14ミリモル）のフルオレニルリチウム（化合物II I；実施例1a）で製造）を250mlのジエチルエーテルに溶解し、0℃で、すばやく22.40g（118.18ミリモル）のトリクロロ- β -メタリルシラン（化合物VII I）を混合した。混合物を、0℃で30分間反応させ、それから室温で3時間反応させ、ほとんどの溶媒を蒸留により取り除いたあと75mlのペントンをういてLiClを析出させ、遠心分離により取り除いた。溶液はもとの溶液量の半分になるまで濃縮し、-78℃で保存した。生成物が黄色の固形物として析出し、室温まで温度を上げると融解し、橙色の粘稠な油状物を与えた。ペントンからの結晶化を繰り返すことにより、7.1g（22.24ミリモル；29.6%）のジクロロフルオレニル- β -メタリルシランを得た。

【0122】

NMRスペクトル分析

^1H -NMR (C_6D_6 , δ (ppm))

7.77 (d, $J = 7.6$ Hz)) 4H、芳香環水素

7. 66 (d, $J = 7.6 \text{ Hz}$) C-1, C-4, C-5, C-8上

7. 29 (t, 2H) 4H, 芳香環水素

7. 23 (t, 2H) C-2, C-3, C-6, C-7上

4. 57 (s, 1H, γ 位のオレフィン水素)

4. 31 (s, 1H, γ 位のオレフィン水素)

3. 97 (s, 1H, C-9上のアリル水素)

1. 41 (s, 2H, アリル基のメチレン水素)

1. 41 (s, 3H, メチル水素)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , δ (ppm))

143. 4-120. 1 (芳香環炭素、オレフィン性炭素)

113. 4 (t, アリル基のオレフィン性炭素、 $J = 155.9 \text{ Hz}$)

44. 3 (d, C-9)

27. 2 (t, アリル基のメチレン炭素、 $J = 122.5 \text{ Hz}$)

24. 4 (q, メチル炭素、 $J = 126.1 \text{ Hz}$)

CH分析: C: 計算値64. 4、実測値: 67. 0

H: 計算値5. 0; 実測値: 5. 2

【0123】

b) 10, 10-ジクロロ-12, 12-ジメチル-9, 1- (シラプロパノ)
) フルオレン (化合物IX) の製造

37%のHCl溶液を2滴、80mlのベンゼン中の1. 77g (13. 27ミリモル) のAlCl₃懸濁液に加えた。室温で、4. 2g (13. 15ミリモル) の化合物VIIIの100mlのベンゼン溶液を攪拌しつつ滴下して加えた。添加が終わった後、混合物を90分間攪拌し、2. 03g (17. 45ミリモル) のTMEDAを加えてAlCl₃を取り除いた。溶液を遠心分離し、ベンゼンを減圧下の蒸留により除去した。褐色の油状残渣を80mlの石油エーテルに溶解し、-25℃で結晶化した。これにより無色の針状晶を得、この結晶を石油エーテルから再結晶することができた。

収率: 2. 07g (6. 66ミリモル; 50. 2%; 融点113-114℃)

NMRスペクトル分析データ

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , δ (ppm))

7.69 (m, 2H, 芳香環水素)

7.56 (d, 1H, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 4、5、または8位の芳香環水素)

7.25 (m, 3H、芳香環水素)

7.08 (d, 1H, $J = 7.7 \text{ Hz}$, 4、5、または8位の芳香環水素)

3.95 (s, 1H, C-9上のアリル水素)

1.21 (ABシステム、2H、6員環のジアステレオトピックメチレン水素、
 $J_{AB} = 15.5 \text{ Hz}$; $\nu_A - \nu_B = 79.4 \text{ Hz}$)

1.22 (s, 3H, メチル水素)

1.15 (s, 3H, メチル水素)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , δ (ppm))

144.5)

142.1)

141.8) s, 4級の芳香族炭素

141.4)

137.9)

127.5)

127.0)

124.8) 残りの芳香族炭素の2重線

123.0)

120.8)

119.0)

CH分析: C: 計算値: 64.0; 実測値: 64.5

H: 計算値: 5.0; 実測値 5.4

【0124】

c) フェニルグリニャール試薬 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-MgBr}$) と化合物IXの反応

2.5 g (7.83ミリモル) の化合物IXをTHFに溶解した。THFに溶解したフェニルグリニャール試薬を、室温で、わずかに黄色の溶液へ攪拌しつつすばやく加えた。反応混合物の色はすぐに、橙色に変化した。混合物は終夜攪拌

された。溶媒を減圧下除去し、得られた橙色の結晶スラリーを石油エーテルに溶解した。石油エーテルに不溶の黄色の固体を遠心分離によって取り除き、黄色の石油エーテル相を得た。石油エーテル相を完全に濃縮し、橙色の油状物を得た。

【0125】

不溶の固体をトルエンに溶解させ、約50℃まで加熱した。遠心分離により白色の固体を取り去り、黄色のトルエン相を得た。トルエン相から溶媒を除去して、同様に高い粘性の橙色油状物を得た。これをヘキサンにとり、50℃に加熱し、ほかの黄色のヘキサン相と不溶な白色の粉を得た。遠心分離と濃縮により、ヘキサン相から橙色の油状物を得た。

【0126】

両方の生成油状物(石油エーテルから得られたものとヘキサンから得られたもの)を合わせ、全部で1.9g(5.26ミリモル、67.2%)の化合物Xを得た。

【0127】

d) 化合物Xとtert-ブチルアミンの反応

1.9g(5.26ミリモル)の化合物Xを約20mlのジエチルエーテルに溶解し、透明な黄色の溶液を攪拌し、即座に1.1ml(10.52ミリモル)のtert-ブチルアミンと混合した。反応混合物は、乳濁液となった。攪拌を終夜続け、それからエーテルを減圧下除去した。残渣を石油エーテルに溶解させ、遠心分離の後に黄色の溶液と白色の粉末を得た。石油エーテル相を完全に濃縮し、1.8g(4.53ミリモル、86%)の化合物XIを黄橙色の粘稠な油状物として得た。

【0128】

e) メタロセン錯体の製造(化合物XII)

1.8g(4.53ミリモル)の化合物XIを約100mlのエーテルに溶解し攪拌した。室温で、5.7ml(9.1ミリモル)のn-BuLiを加え、混合物を終夜攪拌した。エーテル溶液の色は、当初は黄色であったが、暗赤色に変わった。エーテルを減圧下除去し、得られた橙色の泡沫を石油エーテルで洗浄し、精製した。750mgの黄橙色の粉末を得た。

【0129】

750mg (1.83ミリモル)の化合物X Iのジリチウム塩を100mlのTHFに溶解した。暗褐色の溶液を-78℃まで冷却し、四塩化ジルコニウム・2THF (690mg、1.83ミリモル)を40mlのTHFに溶解したものを滴下して加えた。混合物を続いて2時間低温で攪拌し、ゆっくり室温まで升温した。

【0130】

溶媒を除去し、黒ずんだ残渣をトルエンに溶解させ、遠心分離した。これにより、暗赤色のトルエン溶液と、不溶の明るい粉末を得た。トルエン溶液を濃縮し、油状物を得、これを精製のために石油エーテル中で攪拌した。洗浄相を取り除き、200mg (0.35ミリモル、19.5%)を黄色の粉末として得た。

【0131】

実施例7

エチレンの単独重合

25mg (0.05ミリモル)の化合物X I Iを200mlのトルエンに溶解し、10.9mlの30%濃度のMAOのトルエン溶液(1000当量)を混合した。反応混合物を室温で30分攪拌し、エチレンを溶液に3時間通過させた。反応を、メタノール性HClにより停止し、有機層をトルエンとともに洗浄次いで乾燥し、粘度が8.95dl/g (η 値は、デカリン中135℃で、ISO1628-3に従った。)の0.5gのポリエチレンが得られた。

【0132】

実施例8

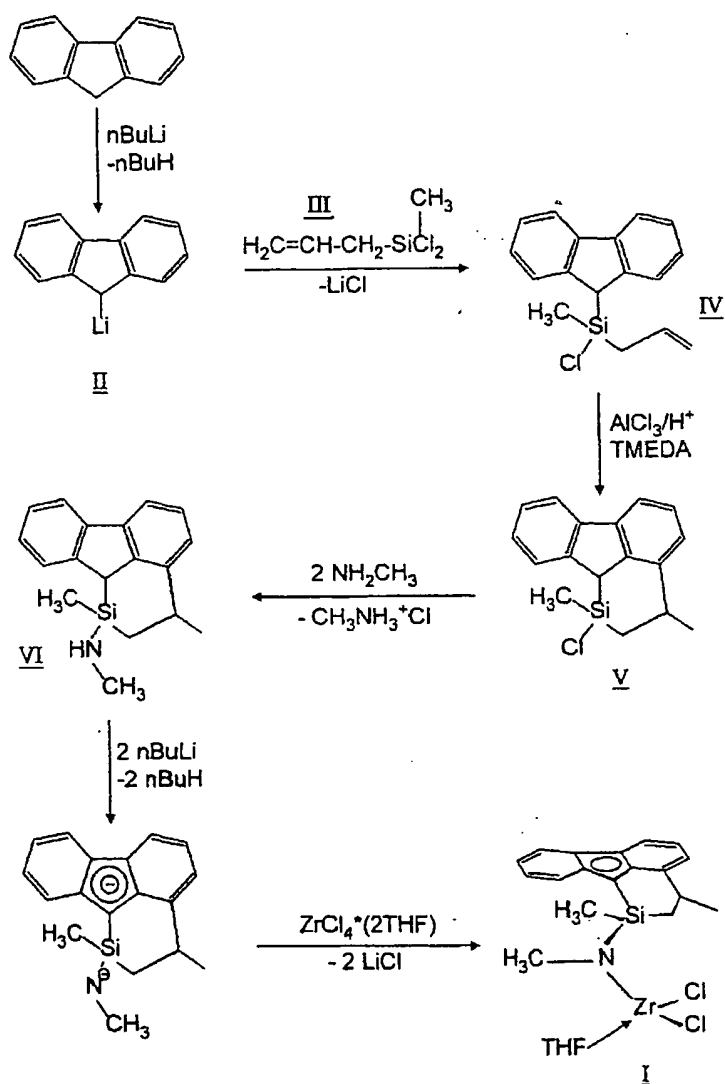
エチレンとヘキサ-1-エンの共重合

25ml (0.05ミリモル)の化合物X I Iを200mlのトルエンに溶解し、それから10.9mlの30%濃度のMAOのトルエン溶液(1000当量)と、20mlの1-ヘキセンとを混合した。反応混合物を室温で30分間攪拌し、それから6時間、エチレンを溶液中通過させた。反応を、メタノール性HClにより停止し、有機層をトルエンとともに洗浄次いで乾燥し、2.2gの粘度

が8.95 dl/g (η 値は、デカリン中135℃で、ISO1628-3に従った。)であり、ヘキセン含量が16.6質量% (赤外分光法により決定)であるポリエチレンを得た。

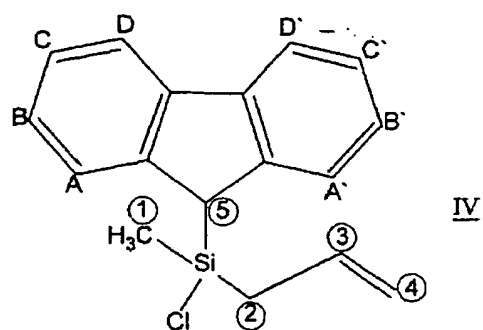
【図1】

FIG.1



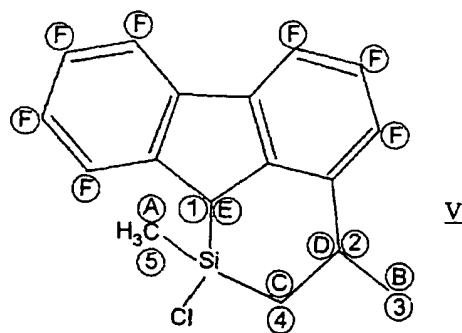
【図2】

FIG.2



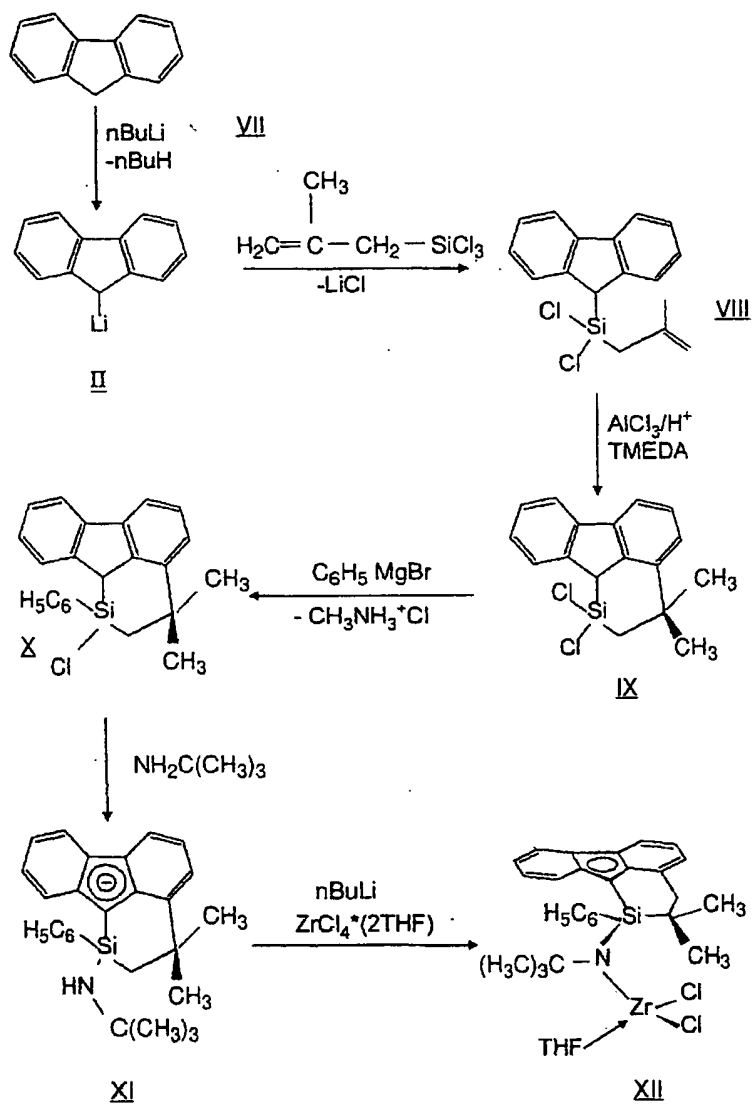
【図3】

FIG.3



【図4】

FIG. 4



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No. PCT/EP 99/04056				
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C07F17/00 C08F10/00 C07F7/08 C07F7/10 C07F7/22 C07F7/30 C07F5/06 C07F5/02 C07F9/28 C08F110/00 C08F210/00 B32B27/32				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C07F C07C C08F B32B				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages			Relevant to claim No.
A	EP 0 416 815 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 13 March 1991 (1991-03-13) cited in the application claims			1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.				
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family				
Date of the actual completion of the international search			Date of mailing of the international search report	
18 August 1999			27/08/1999	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentkanal 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 apo nl, Fax: (+31-70) 340-3016			Authorized officer Rinkel, L	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 99/04056

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 416815 A	13-03-1991	AT 156827 T	15-08-1997
		AU 645519 B	20-01-1994
		AU 6203990 A	07-03-1991
		CA 2024333 A	01-03-1991
		DE 69031255 D	18-09-1997
		DE 69031255 T	05-03-1998
		DE 774468 T	02-06-1999
		EP 0764653 A	26-03-1997
		EP 0764664 A	26-03-1997
		EP 0764654 A	26-03-1997
		EP 0774468 A	21-05-1997
		EP 0765888 A	02-04-1997
		ES 2106020 T	01-11-1997
		HK 1001918 A	17-07-1998
		HU 209316 B	28-04-1994
		JP 2684154 B	03-12-1997
		JP 7053618 A	28-02-1995
		JP 2623070 B	25-06-1997
		JP 7070223 A	14-03-1995
		JP 2535249 B	18-09-1996
		JP 3163088 A	15-07-1991
		NO 176964 B	20-03-1995
		NO 179043 B	15-04-1996
		NO 301376 B	20-10-1997
		NO 954469 A	01-03-1991
		RU 2073018 C	10-02-1997
		US 5703187 A	30-12-1997
		CN 1049849 A,B	13-03-1991
		US 5872201 A	16-02-1999
		PL 166689 B	30-06-1995

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 8 F 210/00		C 0 8 F 210/00	4 L 0 3 5
D 0 1 F 6/30		D 0 1 F 6/30	
// C 0 7 F 7/00		C 0 7 F 7/00	A
(72)発明者	シュヴァイア, ギュンター		
	ドイツ、D-67159、フリーデルスハイム、		
	フリードリヒーピーチューシュトラッセ、		
	14		
(72)発明者	ズィッツマン, ヘルムート		
	ドイツ、D-67659、カイゼルスラウテル		
	ン、ロトリンガー、デル、27		
(72)発明者	クラマー, ラルフ		
	ドイツ、D-67098、バート、デュルクハ		
	イム、リムブルクシュトラッセ、37		
(72)発明者	ザウレンツ, ディルク		
	ドイツ、D-67691、ホッホシュバイア、		
	リンデンシュトラッセ、13		
F ターム (参考)	4H049 VN01 VN06 VP01 VU14 VW02		
	4H050 AA01 AA03 AB40		
	4J028 AA01A AB01A AC05A AC24A		
	AC36A AC49A BA01A BA01B		
	BB00A BB01B BC01A BC05B		
	BC12B BC15B BC25B CA25C		
	CA27C CA28C EA01 EB02		
	EB03 EB04 EB05 EB07 EB08		
	EB09 EC01 EC02 FA02 GA04		
	4J100 AA01Q AA02P AA03P AA04P		
	AA07P AA15P AA15Q AA16P		
	AA17P AA19P AA21P AB02P		
	AL01P AM02P CA01 CA04		
	4J128 AA01 AB01 AC05 AC24 AC36		
	AC49 BA01A BA01B BB00A		
	BB01B BC01A BC05B BC12B		
	BC15B BC25B CA25C CA27C		
	CA28C EA01 EB02 EB03		
	EB04 EB05 EB07 EB08 EB09		
	EC01 EC02 FA02 GA04		
	4L035 GG02 HH10 MA01 MA03 MA04		
	MA10		

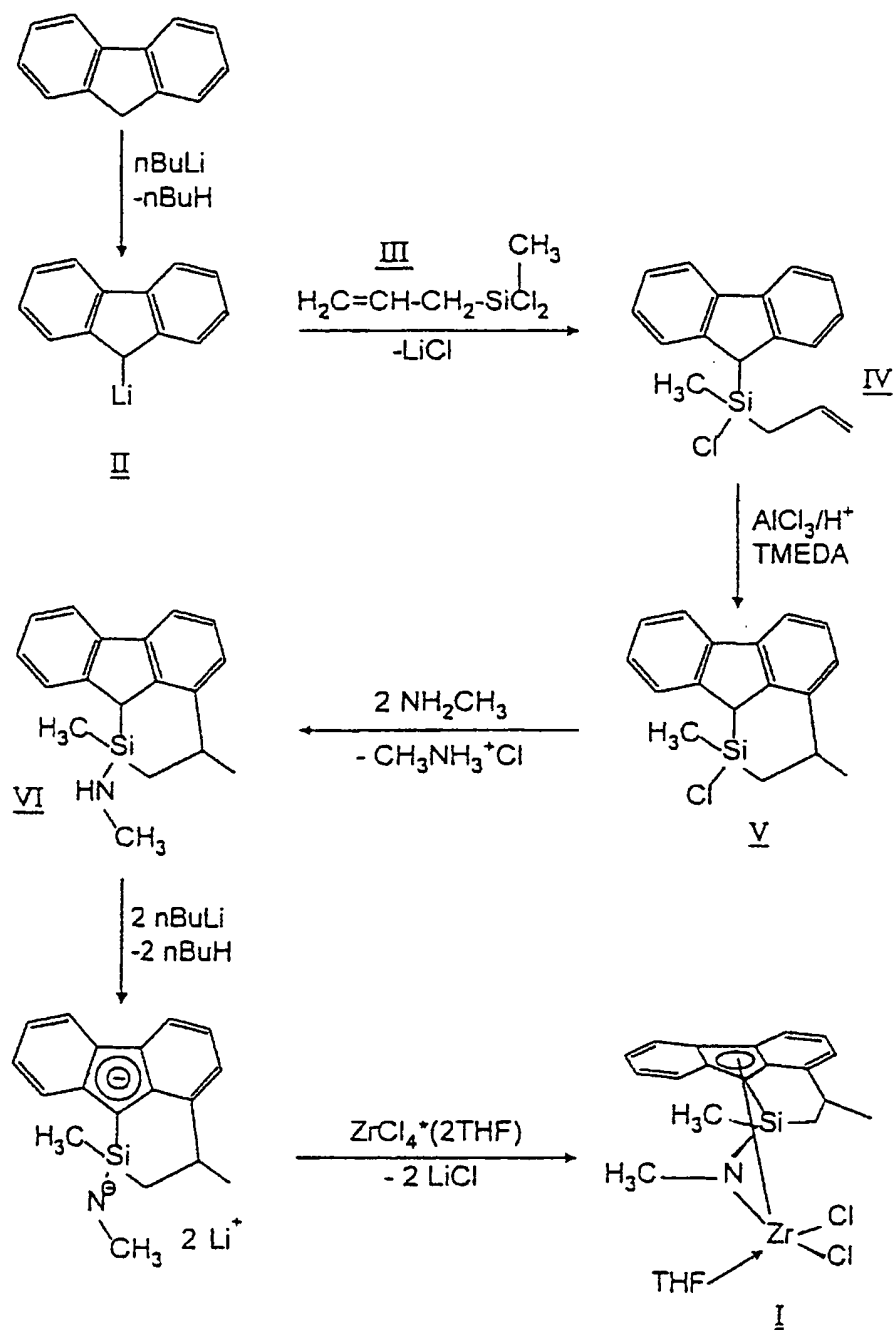
【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第3部門第2区分
【発行日】平成18年7月13日(2006.7.13)

【公表番号】特表2002-518404(P2002-518404A)
【公表日】平成14年6月25日(2002.6.25)
【出願番号】特願2000-554748(P2000-554748)
【国際特許分類】

【手続補正書】
【提出日】平成18年5月26日(2006.5.26)
【手続補正1】
【補正対象書類名】図面
【補正対象項目名】図1
【補正方法】変更
【補正の内容】

【図 1】

FIG.1



【手続補正 2】

【補正対象書類名】 図面

【補正対象項目名】 図 4

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【図 4】

FIG. 4

